



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



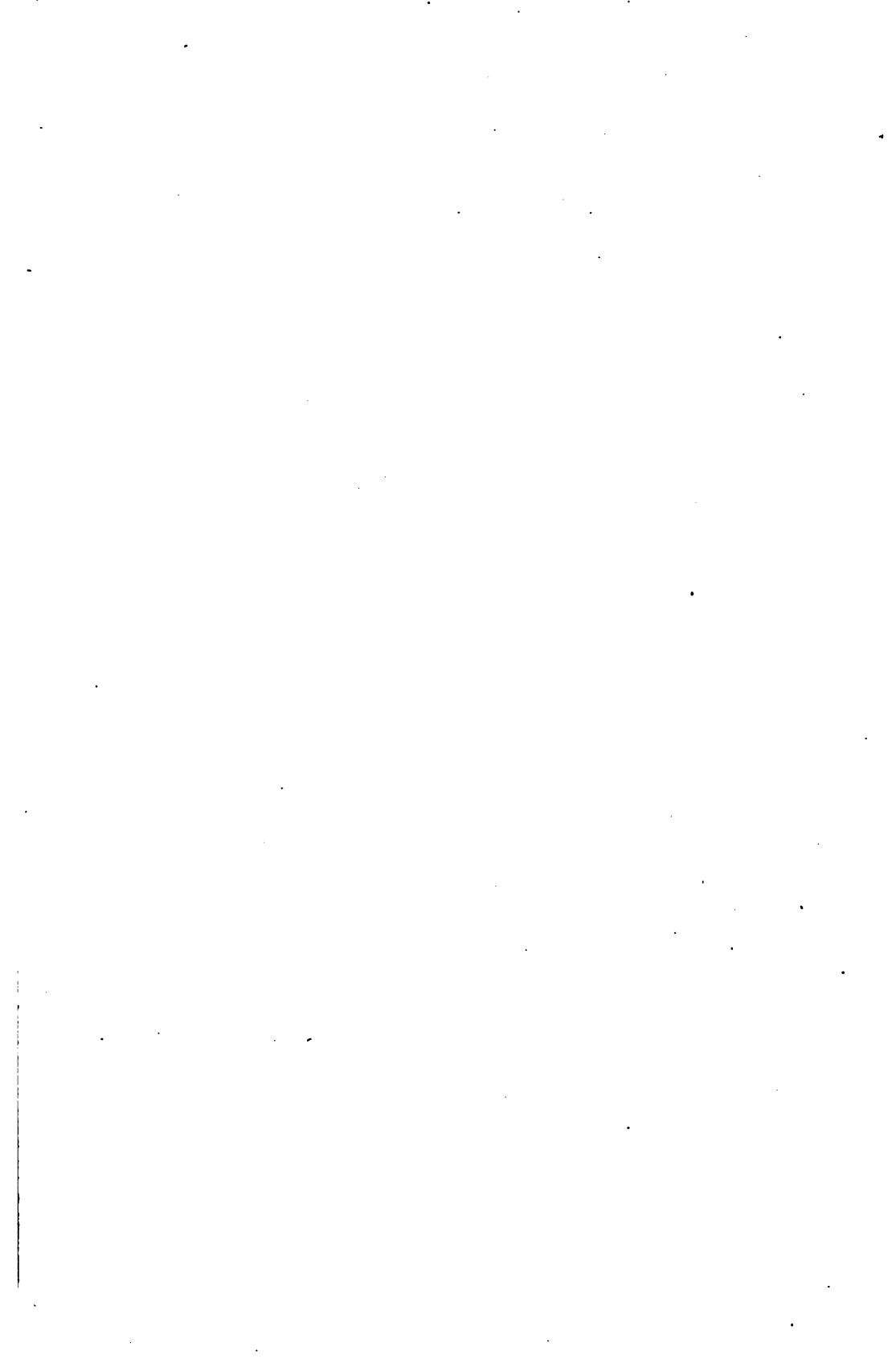
















LEHRBUCH  
DER  
ALLGEMEINEN CHEMIE

VON  
DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

IN ZWEI BÄNDEN

ZWEITEN BANDES ERSTER TEIL:

CHEMISCHE ENERGIE

ZWEITE, UMGARBEITETE AUFLAGE

ZWEITER ABDRUCK

MIT 77 TEXTFIGUREN



---

LEIPZIG  
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1903





DOCKED

LEHRBUCH  
DER  
ALLGEMEINEN CHEMIE

VON  
DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

IN ZWEI BÄNDEN

ZWEITEN BANDES ERSTER TEIL:  
CHEMISCHE ENERGIE

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE

ZWEITER ABDRUCK

MIT 77 TEXTFIGUREN

---

LEIPZIG  
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1903

# CHEMISCHE ENERGIE

VON

DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE

ZWEITER ABDRUCK

MIT 77 TEXTFIGUREN



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1903

QID 20

157

14/1

v.2.1

**BIOLOGY  
LIBRARY**

GROCHNER

Alle Rechte, besonders das der Übersetzung, sind vorbehalten.

**BIOLOGY  
LIBRARY**

## Vorwort zur zweiten Auflage.

---

Der ungemein rasche Fortschritt, welchen die allgemeine Chemie in den letzten Jahren erfahren hat, ist den Gebieten, welche im zweiten Bande der ersten Auflage dieses Lehrbuches behandelt worden sind, ganz besonders zu gute gekommen. Es zeigt sich dies äusserlich an der Notwendigkeit, den Inhalt desselben in zwei Bände zu sondern, da der Umfang des ersten Teiles, welcher die chemische Energie und ihre Umwandlungen umfasst, sich gerade verdoppelt hat und selbst einen starken Band füllt.

Die Notwendigkeit einer Neubearbeitung hat sich am zweiten Bande noch viel dringlicher gezeigt, als seinerzeit am ersten. Am wenigsten ist die Thermochemie und die Photochemie davon betroffen; hier genügenden Ergänzungen und Umarbeitungen einzelner Kapitel, welche die Lehre von der Salzbildung, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und die Eigenschaften der strahlenden Energie betreffen. Dagegen ist völlig neu die den einzelnen Teilen vorausgeschickte Einleitung in die allgemeine Energetik, das Kapitel über chemische Energetik und das ganze etwa 500 Seiten umfassende Buch über Elektrochemie.

Man wird in diesen Teilen den Inhalt und die Darstellung vielfach von dem üblichen abweichend finden. Ich habe geglaubt, diese Abweichungen nicht scheuen zu sollen, da sie gerade aus meinem Nachdenken über die angemessenste und erfolgreichste Art entstanden sind, dem Leser die geistige Herrschaft über diese ebenso wichtigen wie — wenigstens in der bisherigen Darstellung — schwierigen Fragen zu vermitteln. Ohnedies drängt die ganze Entwicklung der messenden

Naturwissenschaften gegenwärtig unwiderstehlich auf den Gedanken hin, welcher den Mittelpunkt des vorliegenden Werkes bildet: dass alles Geschehen in der Welt nur in Änderungen der Energie im Raume und in der Zeit besteht, und dass somit diese drei Grössen die allgemeinsten Grundbegriffe sind, auf welche alle messbaren Dinge zurückzuführen sind.

In der Durchführung dieses Gedankens, wie sie in diesem zweiten Bande des Werkes vorliegt, hätte ich jetzt schon mancherlei zu ändern, und an nicht wenigen Stellen könnte die Darstellung runder und systematischer sein. Dieser Nachteil ergab sich daraus, dass während der Abfassung des Textes und zwar durch dieselbe meine eigene Vorstellungen in lebhafter Entwicklung begriffen waren. Ich hoffe, dass die vielfachen Spuren meines Ringens mit überkommenen unzulänglichen Anschauungen dem Leser den Faden der Gedankenentwicklung besser an die Hand geben werden, als wenn ich eine möglichst weitgehende Ausreifung der neuen Auffassungsweise abgewartet und den Inhalt dieses Werkes in der neuen Gestalt zwar abgerundeter und geschlossener, aber eben dadurch unzugänglicher und unlebendiger zu Tage gefördert hätte. Etwas von den Erregungen der ersten Konzeption der neuen Anschauungsweise klingt an manchen Stellen des Textes durch; was er dadurch an Glätte verliert, hat er hoffentlich an Eindringlichkeit gewonnen.

Eine ausgedehnte Probe auf seine Ausgiebigkeit und Brauchbarkeit konnte das als überall anwendbares Hilfsmittel ausgesprochene Prinzip der virtuellen Energieänderungen, welches als wesentlichstes praktisches Ergebnis der Energetik zunächst zu bezeichnen ist, in der Elektrochemie finden. Ich habe hier insbesondere bei der Abfassung der von den elektromotorischen Kräften handelnden Kapitel, dank den von Helmholtz, van't Hoff, Arrhenius und Nernst gegebenen Grundlagen, aus dem Vollen schöpfen können, und das nunmehr hundertjährige Problem hat dadurch sich in einer Einheitlichkeit darstellen lassen, auf welche ich, wie ich gestehen muss, selbst nicht gefasst war, als ich an die Arbeit ging. Ich habe die lebhaft empfundene, dass vieles an meiner Darstellung verbesserungsbedürftig ist, aber auch, dass die künftigen vollkommeneren Theorien der Voltaschen Kette die wesentlichen Bestandteile der vorliegenden in sich aufnehmen werden.



Bei der Bearbeitung meines Buches bin ich wieder auf das ausgiebigste durch Mitteilung von Abhandlungen, die zu dem Inhalte desselben gehören, von seiten der Verfasser unterstützt worden. Ich sage allen hiermit meinen aufrichtigen Dank dafür. Ebenso sind mir von aufmerksamen Lesern der ersten Auflage Fehlerverzeichnisse mitgeteilt worden; insbesondere bin ich Herrn Cl. Speyers für solche verpflichtet.

Beim Lesen von Korrekturen habe ich dankenswerte Hilfe von den Herren J. E. Trevor und M. Le Blanc erfahren.

Der Druck dieses Bandes wurde im Januar 1892 begonnen und im Januar 1893 beendet.

Leipzig, 13. Januar 1893.

W. Ostwald.



# Inhalt.

## Einleitung.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Seite     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Erstes Kapitel. Raum, Zeit und Materie . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>1</b>  |
| Die Grundeinheiten 1. Abgeleitete Einheiten 2. Dimensionen 2. Geschwindigkeit 1. Verschiedene Arten derselben 3. Beschleunigung 4. Die Materie 4. Verschiedener Charakter ihrer Eigenschaften 5. Dauernde Eigenschaften 5. Die Masse 6. Weitere Eigenschaften 7. Die Erhaltung der Materie 8.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |           |
| <b>Zweites Kapitel. Die Energie . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>9</b>  |
| Die Eigenschaften 9. Die Energie 10. Ihre Arten 11. Mechanische Energie 12. Bewegungsenergie 13. Einheit derselben 13. Die Energie als dritte Grundeinheit 14. Eigenschaften der kinetischen Energie 15. Intensität und Kapazität 16. Die Faktoren der Bewegungsenergie 17. Die drei Arten der Raumenergie 17. Die Distanzenenergie; Kraft 18, andere Definition der letzteren 19. Die Schwere 20; ihre Konstanten 21. Konstante Schwerkraft 22. Zweite Art der Distanzenenergie 23. Umwandlung von Bewegungs- und Distanzenenergie 24. Gleichgewicht zwischen Bewegungs- und Distanzenenergie 25. Die Oberflächenenergie 27. Gleichgewicht mit der Distanzenenergie 29. Die Volumenergie 30, bei Gasen 31. Grenzbetrachtungen 32. Volumenergie bei anderen Aggregatzuständen 33, Zusammenhang mit anderen Formen 34. Allgemeiner Satz über das Energiegleichgewicht 35. Mangel des Gleichgewichts 36. Neue Seite des Energieprinzips 36. Das Maximumprinzip 37. Volumen- und Oberflächenenergie 37. Schluss 38. |           |
| <b>Drittes Kapitel. Geschichte der Energetik . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>39</b> |
| Vorbemerkungen 39. Anfänge 39. Mayer und Joule 40. Realität und Substantialität der Energie 41. Die Energetik 42. Pause 43. Die Faktoren der Energie 44. Das Intensitätsgesetz von Helm 46. Die Kompensation der Intensitäten 47. Das Gesetz des Geschehens 48. Die Kapazitätsfaktoren 49. Stöchiometrische Beziehungen der Kapazitätsgrößen 50.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |           |

## Erster Teil. Chemische Energie.

### Erstes Buch. Thermochemie.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Erstes Kapitel. Allgemeines zur Thermochemie . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>51</b> |
| Innere Energie 51. Chemische Vorgänge 52. Eigenschaften der chemischen Energie 53. Ältere Geschichte 53. Die Begründung der Thermochemie durch G. H. Hess 54. Anwendungen des Satzes von der Konstanz der Wärmesummen 55. Hess' weitere thermochemische Arbeiten 57. Gleichzeitige Forscher 58. Favre und Silbermann 60. Thomsens Grundzüge eines thermochemischen Systems 62. Untersuchungen von Th Woods 63. Berthelots drei Prinzipien 64. Neuere Forschungen in der Thermochemie 66. Der erste Hauptsatz der Energetik 69. Der absolute Nullpunkt 70. Einheiten 71. Die absolute Wärmeeinheit 73. Thermochemische Formeln 74. Indirekte Bestimmungen 77. Spezielle Fälle; Temperatur 79. Arbeit äusserer Kräfte 80. Die Bildungswärme 81. Andere thermochemische Bezeichnungen 83. Ausführung kalorimetrischer Bestimmungen 84. Das Quecksilberkalorimeter 86. Die Verbrennungskalorimeter 87. Die Temperaturmessung 88. Berechnung thermochemischer Messungen 90. |           |

## Zweites Kapitel. Spezielle Thermochemie der Nichtmetalle . . . . .

Vorbemerkungen 92. Sauerstoff, Ozon 93. Wasserstoff und seine Verbindungen. Wasserstoff 95. Wasser 96. Wasserstoffsuperoxyd 101. Chlor und seine Verbindungen. Chlor 102. Chlorwasserstoff 102. Unterchlorige Säure 105. Chlorsäure 106. Überchlorsäure 109. Brom und seine Verbindungen. Brom 109. Bromwasserstoff 110. Unterbromige Säure 111. Bromsäure 112. Jod und seine Verbindungen. Jod 113. Jodwasserstoff 113. Jodsäure 115. Überjodsäure 117. Chloride des Jods 117. Fluor und seine Verbindungen 118. Schwefel und seine Verbindungen. Schwefel 119. Schwefelwasserstoff 120. Schweflige Säure 121. Hydroschweflige Säure 122. Schwefelsäure 123. Überschwefelsäure 126. Thioschwefelsäure 126. Unterschweifelsäure 128. Trithionsäure 129. Tetrathionsäure 130. Pentathionsäure 131. Schwefelchlorür 131. Schwefelbromür 132. Schwefeljodür 132. Sulfurylchlorid 132. Thionylchlorid 132. Pyrosulfurylchlorid 132. Selen und seine Verbindungen. Selen 133. Selenwasserstoff 134. Selenige Säure 135. Selensäure 136. Chloride des Selen 137. Tellur und seine Verbindungen. Tellur 137. Tellurwasserstoff 137. Tellurdioxyd 138. Tellursäure 138. Stickstoff und seine Verbindungen. Stickstoff 138. Ammoniak 139. Stickstoffoxydul 140. Untersalpetrige Säure 142. Salpetrige Säure 142. Salpetersäure 143. Stickstoffhyperoxyd 146. Stickoxyd 149. Hydroxylamin 150. Hydrazin 151. Stickstoffwasserstoffsäure 153. Chlornickstoff 153. Schwefelstickstoff und Selenstickstoff 153. Phosphor und seine Verbindungen. Phosphor 154. Phosphorsäure 154. Phosphorige Säure 156. Unterphosphorige Säure 157. Phosphorwasserstoff 158. Phosphoniumjodür 159. Phosphoniumbromür 159. Phosphorchlorür 159. Phosphorchlorid 160. Phosphoroxychlorid 160. Phosphorbromür 160. Phosphorbromid 161. Phosphoroxymbromid 161. Phosphorjodür und -jodid 161. Phosphorfluorür 161. Arsen und seine Verbindungen. Arsen 161. Arsensäure 162. Arsenige Säure 163. Arsenwasserstoff 163. Arsenchlorür 164. Arsenbromür 165. Arsenjodür 165. Antimon und seine Verbindungen. Antimon 165. Antimonwasserstoff 165. Antimonchlorür 165. Antimonchlorid 166. Antimonbromür 166. Antimonjodür 166. Antimonfluorür 166. Antimonoxyd 166. Antimonsäure 168. Schwefelantimon 168. Bor und seine Verbindungen. Bor 169. Borchlorid und Borsäure 169. Borfluorid 170. Kohlenstoff und seine Verbindungen. Kohlenstoff 170. Kohlensäure 171. Kohlenoxyd 172. Methan 174. Karbonylchlorid 175. Kohlenstofftetrachlorid 175. Carbonylsulfid 176. Schwefelkohlenstoff 176. Silicium und seine Verbindungen. Silicium 177. Siliciumwasserstoff 177. Chlorasilicium 178. Fluorasilicium und Siliciumfluorwasserstoffsäure 178. Schwefelsilicium 179.

## Drittes Kapitel. Die Salzbildung in wässriger Lösung . . . . . 179

Die Thermoneutralität 179. Die Bedeutung des Satzes von der Thermoneutralität 180. Anwendung der Neutralisationswärmen zur Ermittlung der Beschaffenheit der Säuren und Basen 183. Einzelne Säuren 185. Schwache Säuren 186. Zweibasische Säuren 187, erster Art 188, zweiter Art 188. Schwefelsäure 189. Selensäure 190. Oxalsäure, Bernsteinsäure und deren Oxyderivate 190. Chromsäure 191. Schweflige, selenige und phosphorige Säure 192. Schwache zweibasische Säuren 192. Phosphor- und Arsensäure 195. Citronensäure und Amonitssäure 196. Pyrophosphorsäure 196. Überjodsäure 197. Theoretisches, Wirkung der Säuren auf ihre Neutralsalze 197. Ausnahmen 199. Die Dissociation der Säuren 201. Betrachtung weiterer Fälle 202. Wirkung des Neutralsalzes auf die freie Säure 204. Grenzfälle zweibasischer Säuren 206. Allgemeiner Fall zweibasischer Säuren 207. Alkalien und Erdalkalien 208. Ammoniak 211. Basen der Magnesiumreihe 211. Die Sesquioxyde 213. Zusammengesetzte Basen 214. Allgemeines 214.

## Viertes Kapitel. Spezielle Thermochemie der Metalle . . . . . 215

Kalium 215. Kali 215. Chlorkalium 218. Kaliumhypochlorit 220. Kaliumchlorat 221. Kaliumperchlorat 221. Bromkalium 221. Kaliumbromat 222. Jodkalium 222. Kaliumjodat 223. Fluorkalium 223. Schwefelkalium 224. Kaliumsulfat 225. Kaliumsulfat 225. Saures Kaliumsulfat 226. Kaliumpyrosulfat 227. Selenkalium 227. Kaliumnitrat 227. Kaliumkarbonat 229. Saures Kaliumkarbonat 230. Natrium und seine Verbindungen. Natrium 231. Kalium-Natriumlegierungen 231. Natron 231. Chlornatrium 233. Natriumhypochlorit 235. Natriumchlorat 235. Natriumperchlorat 236. Bromnatrium 236. Jodnatrium 236. Fluornatrium 237. Schwefelnatrium und Natriumsulphydrid 237. Natriumthiosulfat 238. Natriumsulfat 238. Natriumdithionat 239. Natriumsulfat 239. Saures Natriumsulfat 241. Selennatrium 242. Natriumnitrat 243. Natriumphosphat 243. Natriumhypophosphat 244. Natriumsulfantimonit 245. Natriumborat 245. Natriumkarbonat 245. Saures Natriumkarbonat 245. Ammonium-

verbindungen. Chlorammonium 249. Ammoniumperchlorat 249. Bromammonium 249. Jodammonium 250. Fluorammonium 250. Kieselfluorammonium 250. Schwefelammonium 250. Ammoniumsulfat 251. Ammoniumsulfid 251. Selenammonium 251. Ammoniumnitrit 252. Ammoniumnitrat 252. Ammoniumborat 252. Ammoniumkarbonat 253. Lithium und seine Verbindungen. Lithium 253. Lithion 254. Chlorlithium 254. Lithiumsulfat 254. Selenlithium 255. Lithiumnitrat 255. Lithiumkarbonat 255. Baryum und seine Verbindungen. Baryum 255. Baryt 255. Baryumhyperoxyd 257. Chlorbaryum 258. Baryumchlorat 259. Baryumperchlorat 259. Brombaryum 259. Jodbaryum 259. Fluorbaryum 260. Schwefelbaryum 260. Baryumsulfat 260. Selenbaryum 261. Baryumnitrit 261. Baryumnitrat 261. Baryumphosphat 262. Baryumkarbonat 262. Strontium 262. Chlorstrontium 264. Bromstrontium 265. Fluorstrontium 266. Schwefelstrontium 266. Strontiumsulfat 266. Selenstrontium 267. Strontiumnitrat 267. Strontiumphosphat 267. Strontiumkarbonat 267. Calcium und seine Verbindungen. Calcium 268. Kalk 268. Chlorcalcium 269. Bromcalcium 270. Jodcalcium 270. Fluorcalcium 270. Schwefelcalcium 270. Calciumsulfat 270. Selencalcium 271. Calciumnitrat 271. Calciumphosphat 272. Calciumkarbonat 272. Magnesium und seine Verbindungen. Magnesium 273. Magnesia 273. Chlormagnesium 274. Fluormagnesium 275. Schwefelmagnesium 275. Magnesiumsulfat 275. Kallummagnesiumsulfat 277. Magnesiumsulfid 279. Magnesiumnitrat 279. Magnesiumphosphat 290. Ammonium-Magnesiumverbindungen 280. Beryllium 280. Aluminium und seine Verbindungen. Aluminium 281. Thonerde 281. Chloraluminium 282. Fluoraluminium 282. Schwefelaluminium 282. Aluminiumsulfat 283. Cer, Lanthan, Didym und Verwandtes 283. Chrom und seine Verbindungen. Chrom 284. Chromoxyd 284. Chromchlorid 285. Chromchlorür 286. Chrombromid 286. Chromfluorid 286. Chromsulfat 287. Chromsäure 287. Mangan und seine Verbindungen. Mangan 289. Manganoxydul 289. Manganchlorür 290. Manganfluorür 290. Manganfluorid 290. Mangansulfür 290. Mangansulfat 291. Manganselenür 291. Mangannitrat 292. Manganphosphat 292. Mangankarbonat 292. Kaliumpermanganat 292. Kohlenstoffmangan, Ferromangan und Verwandtes 294. Eisen und seine Verbindungen. Eisen 295. Eisenoxydul 295. Eisenoxyd 297. Eisenoxyduloxyd 299. Eisenchlorür 299. Eisenchlorid 299. Eisenbromür und -bromid 300. Eisenjodür 300. Eisenfluorür 301. Eisenfluorid 301. Schwefeleisen 301. Ferrosulfat 302. Ferrisulfat 302. Eisenselenür 303. Tellureisen 303. Ferrinitrat 304. Kohleneisen und Verwandtes 304. Kobalt und seine Verbindungen. Kobalt 305. Kobaltoxyd 305. Kobaltchlorür 305. Kobaltfluorür 305. Kobaltsulfür 305. Kobaltsulfat 306. Selenkobalt 306. Tellurkobalt 306. Kobaltsesquioxyd 306. Nickel und seine Verbindungen. Nickel 307. Nickeloxyd 307. Nickelchlorür 308. Nickelfluorür 308. Nickelsulfid 308. Nickelsulfat 309. Selennickel 309. Tellurnickel 309. Nickelsesquioxyd 309. Zink und seine Verbindungen. Zink 310. Zinkoxyd 310. Zinkchlorid 311. Zinkbromid 312. Zinkjodid 313. Zinkfluorid 313. Schwefelzink 313. Zinksulfat 315. Selenzink 315. Tellurzink 316. Zinknitrat 316. Kadmium und seine Verbindungen. Kadmium 316. Kadmiumoxyd 316. Kadmiumchlorid 316. Kadmiumbromid und -jodid 317. Kadmiumfluorid 318. Schwefelkadmium 318. Kadmiumsulfat 318. Kadmiumselenid 319. Tellurkadmium 319. Kadmiumnitrat 319. Kadmiumkarbonat 319. Kupfer und seine Verbindungen. Kupfer 319. Kupferoxyd 319. Kupferchlorid 320. Kupferbromid 321. Kupferjodid 321. Kupferfluorid 322. Schwefelkupfer 322. Kupfersulfat 322. Kupferselenür 323. Tellurkupfer 323. Kupfernitrat 323. Kupferoxydul 324. Kupferchlorür 324. Kupferbromür und Kupferjodür 325. Quecksilber und seine Verbindungen. Quecksilber 326. Bildungswärme der Quecksilberverbindungen 326. Quecksilberbromid 327. Quecksilberchlorid 328. Quecksilberoxyd 328. Quecksilberjodid 329. Haloiddoppelverbindungen 329. Schwefelquecksilber 330. Selenquecksilber 330. Quecksilbernitrat 330. Quecksilberchlorür 331. Quecksilberbromür 332. Quecksilberjodür 332. Quecksilberoxydul und Merkuronitrat 332. Amalgame 332. Silber und seine Verbindungen. Silber 334. Silberoxyd 334. Chlorsilber 335. Bromsilber 335. Jodsilber 335. Fluorsilber 336. Schwefelsilber 336. Silbersulfat 336. Silberthiosulfat 336. Selen Silber 337. Silberkarbonat 337. Silbernitrit 337. Silbernitrat 337. Thallium und seine Verbindungen. Thallium 338. Thalliumoxydul 338. Thalliumchlorür 338. Thalliumbromür 339. Thalliumjodür 339. Thalliumfluorür 339. Schwefelthallium 339. Thalliumsulfat 340. Selen Thallium 340. Tellurthallium 340. Thallionitrat 340. Thalliumsesequioxyd 340. Thalliumchlorid und -bromid 341. Blei und seine Verbindungen. Blei 341. Bleioxyd 341. Bleichlorid 341. Bleibromid 343. Bleijodid 343. Bleifluorid 344. Bleiacetat 344. Schwefelblei 344. Bleithiosulfat 345. Bleisulfat 345. Selenblei 345. Tellurblei 345. Bleinitrat 345. Bleikarbonat 346. Wismut und seine Verbindungen. Wismut 346. Wismutchlorür 347. Wismutoxychlorid 347. Wismutoxyd 347. Vanadium und seine Verbindungen 347. Zinn und

seine Verbindungen. Zinn 347. Zinnoxidul 348. Zinnchlorür 348. Zinnchlorid 349. Zinnsäure 351. Titan und seine Verbindungen 351. Gold und seine Verbindungen. Gold 352. Goldhydroxyd 352. Goldchlorid 352. Goldbromid 353. Goldchlorür 354. Goldbromür 354. Goldjodür 354. Platin und seine Verbindungen. Platin 355. Chlorplatinwasserstoff 355. Platintetrachlorid 356. Bromplatinwasserstoff 357. Platintetrabromid 357. Natriumplatinchlorür 358. Kaliumplatinbromür 358. Platinoxydul 358. Palladium und seine Verbindungen. Palladium 359. Palladoverbindungen 359. Palladiverbindungen 360.

## Fünftes Kapitel. Spezielle Thermochemie der organischen Verbindungen 361

Einleitung. Allgemeines 361. Die Verbrennungswärme 362. Die Verbrennungsmethode 363. Die Verpuffungsmethode 365. Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff 368. Rechnungsverfahren 368. Berücksichtigung des Aggregatzustandes 371. Andere Reaktionen 373. Einteilung des Kapitels 373. Kohlenwasserstoffe. Methan 373. Äthan 373. Propan 374. Butan 374. Pentan 374. Hexan 374. Heptan 375. Allgemeines über die Verbrennungswärme der gesättigten Kohlenwasserstoffe 375. Äthylen 375. Propylen 376. Isobutylen 376. Isodibutylen und Isotributylen 376. Amylen 377. Diamylen 377. Diallyl 377. Acetylen 377. Allylen 378. Dipropargyl 378. Allgemeines 378. Hypothetische Betrachtungen 379. Mehrfache Bindungen 381. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Methoden 382. Chlormethyl 383. Chloräthyl 384. Chlorpropyl 384. Chlorisobutyl 384. Chloramyl 384. Allgemeines 385. Vinylchlorid 385. Monochlorpropylen 385. Methylenchlorid 386. Äthylenchlorid 386. Dichloraceton 386. Chloroform 386. Monochloräthylenchlorid 387. Kohlenstofftetrachlorid 387. Perchloräthan 387. Perchloräthylen 387. Bromverbindungen 387. Brommethyl 388. Bromäthyl 388. Brompropyl 388. Bromamyl 388. Allylbromid 389. Äthylenbromid 389. Jodverbindungen 389. Jodmethyl 389. Jodäthyl 389. Jodamyl 390. Allgemeines 390. Alkohole. Allgemeines 391. Methylalkohol 391. Äthylalkohol 392. Propyl- und Isopropylalkohol 393. Butylalkohol 393. Amylalkohol 394. Alkoholate 394. Höhere Alkohole 395. Ungesättigte Alkohole. Allylalkohol 395. Zwei- und dreiwertige Alkohole 396. Alkoholate der mehrwertigen Reihe 396. Mehrwertige Alkohole und Kohlehydrate 397. Schlussfolgerungen 398. Säuren. Allgemeines 399. Ameisensäure 400. Essigsäure 402. Propionsäure 403. Höhere Fettsäuren 404. Glycolsäure 406. Milchsäure 408. Glyoxylsäure 408. Oxalsäure 408. Höhere Homologe 410. Weinsäure 412. Andere Säuren 413. Schlussfolgerungen 414. Säurechloride, -bromide und -jodide 415. Äther, Ester und ähnliche Verbindungen. Allgemeines 416. Äther 417. Äthylenoxyd 418. Methylal und Orthoameisensäureäther 418. Ester anorganischer Säuren 419. Schwefelsäureverbindungen der Alkohole 420. Kieselsäureester 421. Kohlensäureester 422. Ester der Ameisensäure 422. Ester der Essigsäure 423. Ester der höheren Fettsäuren 424. Ester anderer Säuren 424. Säureanhydride 426. Aldehyde und Ketone. Acetaldehyd 426. Chloral 427. Propionaldehyd 428. Höhere Aldehyde 428. Glyoxal 429. Ketone 430. Allgemeines 431. Stickstoffverbindungen. Cyan 431. Cyanwasserstoff 431. Cyanide der Leichtmetalle 432. Ferrocyanwasserstoff 433. Ferrocyanide 434. Ferricyanwasserstoffsäure 434. Quecksilbercyanid 435. Silbercyanid 437. Zinkcyanid 437. Kadmiumcyanid 438. Bleicyanid 438. Sulfocyanwasserstoffsäure 439. Chlorcyan 439. Jodcyan 440. Kallumcyanat 440. Nitrile 440. Knallquecksilber 441. Methylamin 441. Dimethylamin 442. Trimethylamin 442. Äthylamin 442. Diäthylamin 442. Triäthylamin 442. Propylamin 443. Isobutylamin 443. Amylamin 443. Allylamin 443. Amidoessigsäure 443. Harnstoff 443. Andere Verbindungen 444. Schwefelverbindungen. Sulfide und Mercaptane 445. Rhodanide und Senföle 446. Organometalle 446. Aromatische Verbindungen. Benzol 446. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe 449. Halogenderivate des Benzols 451. Nitroverbindungen 451. Sulfonsäuren 451. Amidverbindungen 452. Nitrile 454. Phenole 454. Mehrwertige Phenole 457. Aromatische Säuren 461. Diazverbindungen 466. Furfurangruppe 467. Azoverbindungen 467. Hydrierte Benzolabkömmlinge 468.

## Sechstes Kapitel. Energetik der Wärme . . . . . 471

Vorbemerkung 471. Die beiden Hauptsätze der Energetik 472. Beweis des zweiten Hauptsatzes 473. Die Untersuchungen von Carnot 475. Entwicklung des Carnotschen Gesetzes 477. Der verbesserte Carnotsche Beweis 478. Die Entropie 482. Die Thermodynamik vom Standpunkte der allgemeinen Energetik 484. Allgemeines über Energiefaktoren 485. Definition der Energiefaktoren 486. Experimentelle Bestimmung der Energiefaktoren 488. Anwendung auf die Wärme 490. Vergleich der beiden Ableitungen des zweiten Hauptsatzes 492. Die Entropie 494. Isentropische Vorgänge 496. Bestimmung der Entropie; Entropie der Gase 497. Die Gleichgewichtsgleichung 498.

## Siebentes Kapitel. Chemische Energetik . . . . .

Die Faktoren der chemischen Energie 500. Eigenschaften der chemischen Kapazitätsfaktoren 501. Der Intensitätsfaktor der chemischen Energie 503. Die Gleichgewichtsbedingung 504. Zusammengesetzte Gebilde 505. Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chemische Erscheinungen 507. Beispiel 508. Zurückführung auf das perpetuum mobile 509. Die Zahlenwerte der chemischen Intensitätsfaktoren 510. Die passiven Widerstände 512. Mechanische Analogie 514. Katalytische Vorgänge 515. Stabile und metastabile Gebilde 516.

## Zweites Buch. Elektrochemie.

### Erstes Kapitel. Geschichte der Elektrochemie . . . . . 518

Vorgeschichte 518. Galvani und Volta 519. Gleichzeitige Forscher 521. Die Voltasche Säule 521. Humphry Davy 522. Jakob Berzelius 524. Michael Faraday 525. Fortsetzung 527. Die elektrochemische Nomenklatur 529. Aufnahme und Entwicklung des Faradayschen Gesetzes 530. Die Konstitution der Elektrolyte 531. Die Arbeiten von Daniell 532. Der Vorgang der Elektrolyse. Grothuss 534. Clausius' Theorie der elektrolytischen Leitung 536. Die Wanderung der Ionen 542. Ergebnis von Hittorfs Untersuchungen 544. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte. F. Kohlrausch 545. Die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Svante Arrhenius 547. Die elektromotorische Kraft 551. Das Gesetz der Spannungsreihe 551. Prüfung des Voltaschen Gesetzes 553. Theorie der Voltaschen Ketten 554. Anwendung der Thermodynamik 556. Fortsetzung 557.

### Zweites Kapitel. Elektrische Energetik . . . . . 560

Allgemeines 560. Die Faktoren der elektrischen Energie. Der Intensitätsfaktor 562. Bestehen von Potentialdifferenzen 563. Der Kapazitätsfaktor der elektrischen Energie 564. Positive und negative Elektrizität 565. Elektrostatische Beziehungen 566. Elektrische Ströme 569. Das Ohmsche Gesetz 570. Das Gesetz von Joule 572. Die Einheiten der elektrischen Grössen 573. Zahlenwerte 575. Das elektrostatische System 576. Die Umwandlungen der elektrischen Energie 577.

### Drittes Kapitel. Das Gesetz von Faraday . . . . . 579

Leiter erster und zweiter Klasse 579. Das Gesetz von Faraday 580. Die Genauigkeit des Faradayschen Gesetzes 581. Das Äquivalenzgesetz 583. Das elektrochemische Äquivalent 584. Die Ionen 585. Isomere Ionen von verschiedener Wertigkeit 587. Praktische Anwendung 590. Molekulare Dimensionen 591.

### Viertes Kapitel. Die Wanderung der Ionen . . . . . 598

Ältere Beobachtungen 598. Allgemeines 594. Apparate 597. Allgemeine Ergebnisse 602. Zahlenwerte 603. Konstitution der Salze 614. Komplexe Salze und Doppelsalze 616. Kadmiumsalze 617. Untersuchungen von Lenz 618. Gleichzeitige Elektrolyse zweier Salze 620.

### Fünftes Kapitel. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte . . . . . 621

Definition 621. Methoden 622. Anwendung unpolarisierbarer Elektroden 623. Anwendung des Polarisationsmaximums 624. Anwendung von Wechselströmen 628. Elektromotorische Methode 627. Ausführung von Leitfähigkeitsmessungen 628. Ergebnisse. Ältere Arbeiten 636. Untersuchungen von F. Kohlrausch 637. Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen 639. Die Leitfähigkeit des Wassers 642. Sehr verdünnte Lösungen 645. Untersuchungen von S. Arrhenius 647. Chemische Beziehungen 648. Der Einfluss der Verdünnung 651. Das Verdünnungsgesetz 653. Die Dissociationstheorie der Elektrolyse 655. Rechnungen von M. Planck 659. Prüfung der Dissociationstheorie 660. Entwicklung der Dissociationstheorie der Elektrolyte 667. Das Gesetz von Kohlrausch und die Dissociationstheorie 672. Bestimmung der Grenzwerte 673. Numerische Werte 674. Allgemeine Gesetzmässigkeiten bezüglich der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 675. Fortsetzung 677. Organische Kationen 681. Praktische Regeln zur Berechnung der Grenzwerte für Säuren 692. Stark dissoziierte Stoffe 694. Empirische Regel bei Neutralsalzen 696. Der Temperaturkoeffizient 698. Negative Temperaturkoeffizienten 698. Andere Untersuchungen 701. Leitfähigkeiten gemengter Elektrolyte 702. Andere Lösungsmittel 705. Leitfähigkeit in gemengten Lösungsmitteln 708. Übersättigter Lösungen 710, geschmolzener Elektrolyte 711. Absolute Geschwindigkeit der Ionen 718. Berechnung der auf die Ionen wirkenden mechanischen Kräfte 720. Zusammenstellung von Messungen der molekularen Leitfähigkeit 721.

## Sechstes Kapitel. Die Konstitution der Elektrolyte und die Eigenschaften der Ionen . . . . .

772

Allgemeines 772. Neuere Untersuchungen 775. Chloride und ähnliche Verbindungen 777. Elektrolytische Lösungen 781. Beseitigung eines Einwandes 782. Die freien Ionen 783. Die Bildung der Ionen 786. Die Ionentheorie der chemischen Reaktionen 788. Die Tendenz zur Ionenbildung 789. Übergang binärer Stoffe in Elektrolyte 791. Die Ionen  $H'$  und  $OH'$  und die chemischen Wirkungen des Wassers 793. Ein- und mehrwertige Ionen 796. Die Rolle des Wassers bei der Bildung der Ionen 798. Weiteres über mehrwertige Ionen 801. Die elektrische Theorie der chemischen Verwandtschaft 804.

## Siebentes Kapitel. Elektromotorische Kräfte . . . . .

808

Voraussetzungen 808. Messung elektromotorischer Kräfte 809. Kompensationsverfahren 810. Normalelemente 813. Voltasche Ketten 815. Umkehrbare Ketten 816. Theorie der umkehrbaren konstanten Ketten 817. Diskussion 820. Experimentelle Prüfung 822. Übergang zu absoluter Berechnung 823. Berechnung elektromotorischer Kräfte aus dem osmotischen Druck 825. Konzentrationsketten ohne Überführung 828. Konzentrierte Lösungen 830. Experimentelle Prüfung 831. Andere Beziehungen 831. Gewöhnliche Konzentrationsketten 831. Konzentrationsketten zweiter Art 834. Flüssigkeitsketten 836. Untersuchungen von Worm Müller 837. Einzelne Potentialunterschiede zwischen Flüssigkeiten 840. Die Hauptfrage 842. Theorie der Flüssigkeitsketten 843. Spannungsreihe bei Lösungen verschiedener Konzentration 845. Das Superpositionsprinzip 846. Prüfung der Formeln 847. Untersuchungen von M. Planck 848. Der elektrolytische Lösungsdruck 851. Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Metallen und ihren Salzen 853. Nochmals die Konzentrationsketten 856. Der Temperaturkoeffizient 858. Ketten mit Amalgamen 859. Zweite Methode von Thürin 862. Einfluss des Druckes auf die elektromotorische Kraft 864. Potentialunterschiede durch kapillaren Druck 866. Feste und flüssige Elektroden 867. Anwendung zur Kritik der älteren Anschauungen 869. Zahlenwerte für konstante umkehrbare Ketten 870. Abnorme elektromotorische Kräfte 873. Theorie der normalen und der abnormen elektrischen Kräfte 875. Theorie der Elektroden mit beweglichem Anion 878. Abnorme elektromotorische Kräfte bei löslichen Salzen 879. Anwendungen 881. Oxydations- und Reduktionsketten 883. Gesetze derselben 885. Chemische Betrachtungen 891. Gasketten 893. Theorie derselben 895. Die Rolle der Elektroden 896. Einfluss des Elektrolyts 898. Reduktion durch Wasserstoff und Platin 899. Die Dissociation des Wassers 901. Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Metallen 903. Molekulare Dimensionen 905. Legierungen 906.

## Achstes Kapitel. Einzelne Potentialunterschiede . . . . .

909

Der Sitz der elektromotorischen Kraft in der Voltaschen Kette 909. Das Gesetz der Spannungsreihe 912. Zur Theorie des Voltaschen Gesetzes 914. Unmittelbare Messung von Potentialunterschieden zwischen Metallen 916. Beziehung zu den thermoelktromotorischen Kräften 919. Bestimmung der Potentialunterschiede zwischen Metallen und Elektrolyten 920. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers 922. Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen 927. Betrachtungen von Helmholtz 928. Gesetz der Oberflächenspannungen 930. Schlüsse bezüglich der Potentialdifferenz 931. Tropfelektroden 932. Anwendungen 934. Zahlenwerte 937. Das Maximum der Oberflächenspannung 939. Besondere Fälle 942. Anwendung der gefundenen Zahlen 944. Potentialunterschiede zwischen Metallen und Elektrolyten 946. Zahlenwerte der osmotischen Drucke 948. Elektrothermische Wirkungen zwischen Metallen und Elektrolyten 949. Anwendung auf umkehrbare Ketten 952. Die Ionisierungswärme 953. Folgerungen 956. Anwendung auf andere Ketten 959. Fortsetzung 961. Einfluss der Konzentration auf den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft 964.

## Neuntes Kapitel. Elektrolyse und Polarisation . . . . .

967

Allgemeines 967. Primäre und sekundäre Produkte 968. Polarisation 970. Messung derselben 971. Maximum und Minimum der Polarisation 973. Das Gesetz der Polarisation 974. Theorie 975. Polarisation der Anoden 977. Graphische Erläuterungen 979. Störungen 981. Gemischte Elektrolyte 982. Metastabile Zustände 984. Verhalten des Palladiums 987. Quecksilber und Amalgame 988. Die Wasserstoffentwicklung durch Metalle 989. Angreifbare Elektroden 992. Die Elektrolyse von Salzen mit wasserzersetzenden Metallen 993. Einfluss der Stromdichte 995. Das Entladungspotential der Ionen 997. Ammoniumamalgam und verwandte Stoffe 999. Die Anionen 1000. Elektrolyse mehrbasischer Säuren 1003. Organische Anionen 1004.



## Drittes Buch. Photochemie.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Seite       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Erstes Kapitel. Die strahlende Energie . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>1006</b> |
| Allgemeines 1006. Die Umwandlung der strahlenden Energie 1007. Das Kirchhoffsche Gesetz 1008. Strahlungsgrösse und Strahlungskoeffizient 1010. Andere Energieformen 1011. Strahlende Energie als periodische Erscheinung 1012. Die Fortpflanzung der strahlenden Energie 1014. Zur Energetik der Strahlung 1016. Die Dissipation der Energie 1018. Die Wärmeleitung 1020. Das Gebiet der Strahlung 1021.                                                                                                                                                                                                                           |             |
| <b>Zweites Kapitel. Allgemeines zur Photochemie . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>1022</b> |
| Beziehungen zwischen chemischer und strahlender Energie 1022. Abhängigkeit der Strahlung von der Natur des strahlenden Körpers 1024. Die Umwandlung strahlender Energie in chemische 1024. Ältere Geschichte 1025. Qualitative Verschiedenheit der Lichtwirkung 1026.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |             |
| <b>Drittes Kapitel. Die Aktinometrie . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <b>1028</b> |
| Aktinometrie 1028. Bunsen und Roscoes Aktinometer 1030. Eders Aktinometer 1031. Andere chemische Aktinometer 1033. Theorie derselben 1034. Photographische Aktinometer 1038. Galvanische Messung der photochemischen Wirkung 1040. Theorie der elektrischen Aktinometer 1042. Andere photoelektrische Wirkungen 1043.                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |             |
| <b>Viertes Kapitel. Die Gesetze der photochemischen Wirkung . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>1045</b> |
| Die geometrischen Gesetze der strahlenden Energie 1045. Der photochemische Effekt 1046. Das Entfernungsgesetz 1048. Das Reflexionsgesetz 1049. Die Extinktion 1051. Die chemische Extinktion 1055. Beziehungen zwischen optischer und chemischer Extinktion 1057. Die photochemische Induktion 1060. Kontaktwirkungen 1064.                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |             |
| <b>Fünftes Kapitel. Spezielle Photochemie . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>1065</b> |
| Die Assimilation des Kohlenstoffs durch grüne Pflanzen 1065. Geschichte 1066. Einfluss der Farbe 1068. Beziehungen zur Lichtabsorption 1070. Untersuchungen von Th. W. Engelmann 1071. Das Sonnenspektrum 1075. Die Silbersalze 1076. Einfluss anderer Agenzien auf lichtempfindliche Silberverbindungen 1079. Sensibilatoren 1080. Unmittelbare Wiedergabe der Farben 1081. Eisen-, Uran- und Chromverbindungen 1082. Lichtempfindliche Gase und Dämpfe 1084. Oxydierende und reduzierende Strahlen 1085. Einfluss des Lichtes auf die Bildung isomerer Verbindungen 1086. Die Energieänderung beim photochemischen Vorgang 1087. |             |
| <b>Autoren-Register . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>1089</b> |
| <b>Sach-Register . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>1094</b> |

11  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100



## Einleitung.

---

### Erstes Kapitel. Raum, Zeit und Materie.

1. **Die Grundeinheiten.** Alle Erscheinungen der äusseren Natur stellen sich uns unter den „Anschauungsformen“ des Raumes und der Zeit dar. Beide sind messbare Grössen, und den ersten Schritt zur zahlenmässigen Darstellung der Naturerscheinungen bildet somit die Feststellung eines Grundmasses für jede dieser Grössen.

Die Einheiten für die Messung der Zeiten sind bisher ausschliesslich aus den periodischen astronomischen Erscheinungen hergenommen worden, und zwar dienen je nach Bedürfnis das Jahr, die Zeit eines Umlaufes der Erde um die Sonne, der Monat, beiläufig die Zeit zwischen gleichen Beleuchtungsphasen des Mondes, der Tag, die Zeit zwischen zwei Kulminationen der Sonne, sowie Unterabteilungen des Tages als Einheit. Für wissenschaftliche Zwecke bedient man sich der Sekunde, des 86400sten Teiles eines mittleren Sonnentages, als Einheit. Hierbei ist allerdings die Voraussetzung gemacht, dass die astronomischen Bewegungen vollkommen periodisch ablaufen, was ja nicht von vornherein feststeht. Indessen ist zwischen den verschiedenen voneinander unabhängigen astronomischen Vorgängen, insbesondere zwischen der Axendrehung der Erde und ihrer Umlaufszeit um die Sonne, eine so strenge Proportionalität gefunden worden, dass die Annahme, beide Bewegungen seien nicht genau periodisch, ausserordentlich unwahrscheinlich wird, da alsdann die verhältnismässigen Abweichungen trotz des ganz verschiedenen Charakters beider Bewegungen und der grossen Verschiedenheit ihrer Perioden genau gleich sein müssten. Eine solche Annahme würde aber zu Widersprüchen mit anderweit wohlbegründeten Gesetzen führen.

Als Einheit der Strecke dient das Centimeter, der hundertste Teil des in Paris aufbewahrten Meterstabes von Platin. Die Länge dieses Stabes sollte ursprünglich den zehnmillionten Teil eines Erdquadranten betragen; wegen der ungenügenden Genauigkeit der bei der Herstellung

jenes Stabes vorliegenden Gradmessungen ist aber der Stab etwas zu kurz angefertigt worden, so dass der Erdquadrant statt 10000000 Meter thatsächlich 10000856 Meter gross ist.

**2. Abgeleitete Einheiten.** Aus den beiden Grössen, der Zeit und der Länge, leiten sich nun mehrere weitere Begriffe ab. Zunächst können wir versuchen, jede dieser Grössen mit sich selbst zu multiplizieren, oder ihre Potenzen zu bilden. Während wir aber von den Potenzen der Zeit ausser der ersten keinerlei Anschauung haben, besitzen wir solche von den Potenzen der Strecken, und zwar sind den zweiten Potenzen die Flächen, den dritten die Räume oder Volume proportional. Von der vierten Potenz ab hört die Möglichkeit einer Anschauung wieder auf.

Indem wir nun, wenn wir eine Streckeneinheit gewählt haben, dadurch gleichzeitig sowohl für Flächen wie für Volume die Einheit unzweideutig feststellen können, so sind wir berechtigt, diese letzteren als abgeleitete Begriffe der ersteren gegenüber zu stellen. Um das genaue Verhältnis dieser Abhängigkeit zu kennzeichnen, hat man sich nach Fouriers und Maxwells Vorgange gewöhnt, dieselbe schematisch durch Formeln darzustellen, welche sich aus Potenzen der Grundeinheiten zusammensetzen. Im gegebenen Falle handelt es sich um eine einzige Grundeinheit, die Strecke, bezeichnen wir dieselbe mit  $L$ , so haben wir die Beziehung

$$\text{Fläche} = [L^2]$$

$$\text{Volum} = [L^3].$$

**3. Dimensionen.** Man nennt die Art, wie sich die abgeleiteten Begriffe aus den Grundeinheiten zusammensetzen, die Dimension dieser Begriffe, eine Bezeichnung, die von dem oben betrachteten einfachsten Fall hergenommen ist. Um solche Dimensionen zu bezeichnen, schliesst man die entsprechende aus Potenzen der Grundeinheiten gebildete Formel in eckige Klammern.

Solche Dimensionsbestimmungen erweisen sich als besonders nützlich, wenn man die Grundeinheit wechselt. Wählen wir z. B. statt des Centimeters das Meter als Einheit, welches hundertmal grösser ist, so werden natürlich alle in der neuen Einheit ausgedrückten Masszahlen hundertmal kleiner. Die Masszahlen der Flächen werden aber nicht ebenso hundert-, sondern, da ein Quadratmeter 10000 Quadratcentimeter enthält, zehntausendmal kleiner, und die der Volume millionmal. Ist demnach die neue Grundeinheit  $m$ -mal grösser, als die alte, so ist die abgeleitete Einheit für eine Grösse, deren Dimension durch  $E^a$  gegeben ist (wo  $E$  eine beliebige Grundeinheit darstellt)  $m^a$  mal grösser, als die

alte, und die in der neuen Einheit ausgedrückte Masszahl dem entsprechend der  $m^{\text{te}}$  Teil der alten.

**4. Geschwindigkeit.** Aus den drei räumlichen Begriffen können wir nun mit Hilfe des Zeitbegriffes weitere wichtige Begriffe ableiten. Wenn sich eine räumliche Beziehung ändert, so können wir die Grösse dieser Änderung mit der dazu erforderlichen Zeit vergleichen und gelangen so zu dem Begriffe der Geschwindigkeit. Von den drei möglichen Geschwindigkeitsbegriffen ist der erste, welcher das Verhältnis der von dem betrachteten Punkte zurückgelegten Strecke zu der erforderlichen Zeit angiebt, der gebräuchlichste und heisst Geschwindigkeit im engeren Sinne. Die Dimension ist

$$\text{Geschwindigkeit} = \left[ \frac{L}{T} \right] = [LT^{-1}],$$

wo mit T eine Zeit bezeichnet ist.

Ausser dieser linearen Geschwindigkeit giebt es noch zwei andere Arten, die man als Flächen- und Volumengeschwindigkeit bezeichnen kann. Die erste kommt sehr selten in Betracht; wir würden etwa die Produktion eines Webstuhles oder einer Papiermaschine, oder die Leistung eines Anstreichers nach dem Verhältnis der erzeugten, resp. bedeckten Fläche zu der dazu erforderlichen Zeit durch eine solche Flächengeschwindigkeit ausdrücken können. Die Dimension ist  $\left[ \frac{L^2}{T} \right]$

oder  $[L^2T^{-1}]$ . Gebräuchlicher ist die dritte Art von Geschwindigkeit, welche das Verhältnis eines Volums zu einer Zeit giebt. Dieselbe kommt namentlich bei den Bewegungen flüssiger und gasförmiger Körper in Betracht; der Ausfluss eines Gases durch eine Öffnung oder eine Röhre, die Wasserbewegung in Flüssen und Kanälen wird durch diese Volumengeschwindigkeit gemessen, deren Dimension  $[L^3T^{-1}]$  ist.

Bezieht man die Volumengeschwindigkeit auf die Einheit des Querschnittes, dividiert sie also durch den vorhandenen Querschnitt, so erhält man wieder, wie das auch eine entsprechende Überlegung lehrt, die Dimension einer linearen Geschwindigkeit.

**5. Weitere Geschwindigkeiten.** Es soll schon an dieser Stelle bemerkt werden, dass der Begriff der Geschwindigkeit noch auf eine grosse Anzahl anderer Erscheinungen ausgedehnt worden ist, welche alle das Gemeinsame haben, dass sie eine zeitliche Änderung darstellen. So haben wir eine chemische Reaktionsgeschwindigkeit, das Verhältnis der durch den chemischen Vorgang umgewandelten Masse zu der dazu erforderlichen Zeit. Den entsprechenden Geschwindigkeitsbegriff in der Lehre von den elektrischen Bewegungen, das Verhältnis der Elektrizitäts-

menge, welche durch einen gegebenen Querschnitt fliesst, zu der verbrauchten Zeit, pflegt man Stromstärke oder Intensität zu nennen.

Alle diese abgeleiteten Geschwindigkeitsbegriffe haben die Dimension  $[FT^{-1}]$ , wo F eine von der Natur des Phänomens abhängige Funktion, welche ihrerseits die mannigfaltigsten Dimensionen haben kann, und T die Zeit ist.

Ferner sind noch Begriffe denkbar, welche den eben dargelegten reziprok sind, so z. B. das Verhältnis einer gegebenen Zeit zu einer während derselben zurückgelegten Strecke. Für die Ausbildung eines solchen Begriffssystems hat sich kein praktisches Bedürfnis gezeigt.

**6. Beschleunigung.** Damit sind die vorhandenen Möglichkeiten, die beiden grundlegenden Anschauungsformen der Zeit und des Raumes zu abgeleiteten Begriffen zu verbinden, noch nicht völlig erschöpft. Man kann einen abgeleiteten Geschwindigkeitsbegriff (§ 5) aus der veränderlich gedachten Geschwindigkeit selbst entwickeln und gelangt so zur Beschleunigung. Während also die Geschwindigkeit die Änderung der Lage im Verhältnis zur Zeit war, ist die Beschleunigung die Änderung der Geschwindigkeit im Verhältnis zur Zeit. Ist C eine Geschwindigkeit, so hat die Beschleunigung die Dimension  $[CT^{-1}]$ , oder, da C die Dimension  $[LT^{-1}]$  hat

$$\text{Beschleunigung} = [LT^{-2}].$$

Natürlich lässt sich dieselbe Betrachtung weiter ausdehnen, indessen hat sich bisher kein Bedürfnis dazu gezeigt. Auch würde hier die Anschauung versagen, welche uns den positiven oder negativen Sinn der Beschleunigung, nämlich Beschleunigung oder Verzögerung, sowie die Beschleunigung Null oder konstante Geschwindigkeit zwar ziemlich sicher erkennen lässt, nicht aber den einer Änderung der Beschleunigung, welche die Dimension  $[LT^{-3}]$  haben würde.

**7. Die Materie.** Um der Aufgabe der Wissenschaft gemäss die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der Erscheinungswelt gedanklich zu bewältigen, hat es sich von jeher als das wirksamste Mittel erwiesen, dasjenige aufzusuchen, was bei allem Wandel in grösserem oder geringerem Umfange unveränderlich bleibt, und die Veränderungen auf dieses relativ beständige Objekt zu beziehen. Es ist hier nicht der Ort, im einzelnen nachzuweisen, wie dieser Grundsatz für alle wissenschaftliche Arbeit die Führung ergibt; wir begnügen uns mit der Erkenntnis, dass er auch in der Chemie massgebend ist.

So haben wir uns gewöhnt anzunehmen, dass bei allen chemischen oder physikalischen Änderungen etwas unverändert bleibt, was wir die Materie zu nennen pflegen, indem diese als der Träger der durch jene

Vorgänge beeinflussten verschiedenen Eigenschaften angesehen wird. Nichts scheint uns gewisser, als die Existenz der Materie, und doch geraten wir in Verlegenheit, wenn wir sie definieren sollen. Denn wir erlangen unsere Kenntnis der Aussenwelt nur dadurch, dass unsere Sinnesorgane in bestimmter Weise von den Objekten derselben erregt werden; die Art und Stärke dieser Erregungen schreiben wir den „Eigenschaften“ der Materie zu. Nehmen wir aber den Objekten jene Eigenschaften, so behalten wir nichts übrig, was unserer Erfahrung zugänglich ist, und die Materie verschwindet bei dem Versuche, sie für sich zu denken.

**8. Verschiedener Charakter der Eigenschaften.** Sehen wir näher zu, wie jene Vorstellung von etwas unbedingt Dauerndem, der „Substanz“, als Träger der Eigenschaften entstanden ist, so erkennen wir, dass die verschiedenen Eigenschaften in sehr verschiedenem Masse dauernd sind. Während etwa die durch die Lichtreflexion an der Oberfläche eines Steines bedingte Farbe desselben durch Änderung des auffallenden Lichtes sich ausserordentlich schnell, viele tausend Male in der Sekunde, ändern kann, ist seine Temperatur schon weniger gefügig, noch weniger ist es sein Volum und am wenigsten, nämlich nach unseren Erfahrungen ganz unveränderlich, sind seine Masse und seine (im Gewicht zur Geltung kommende) Fernwirkung auf andere materielle Objekte.

Dadurch also, dass eine Anzahl von Eigenschaften, wie Masse, Gewicht, Volum, Gestalt und Farbe, dauernd örtlich beisammen bleiben und sich zum Teil gar nicht (wenigstens nicht messbar), zum Teil nur in geringem Masse mit der Zeit und den äusseren Umständen ändern, ist der Begriff eines von aller Zeit und allen Umständen unabhängigen Trägers entstanden, an dem diese Eigenschaften haften. Es ist schwer, sich von dieser Annahme völlig frei zu machen, weil sie auf das engste mit unserem Denken und Sprechen verwebt ist, obwohl bei einigem Nachdenken ersichtlich wird, dass es sich für uns gar nicht um die Dauer dieses an sich unbekannten Trägers, sondern nur um die der Eigenschaften handelt, die uns allein zugänglich sind.

**9. Dauernde Eigenschaften.** Die Annahme eines dauernden, für sich eigenschaftslosen Trägers der verschiedenen Eigenschaften würde nicht gemacht worden sein, wenn es nicht Eigenschaften gäbe, welche ihrerseits von dauernder Unveränderlichkeit sind. Dabei entsteht freilich alsbald die Frage, wie man in der veränderlichen Welt diese Unveränderlichkeit wahrnehme; und die Antwort ist folgendermassen zu geben. Wir können zunächst erfahrungsmässig feststellen, dass an zwei oder mehreren Objekten relativ zu einander die Werte einer bestimmten

Eigenschaft oder Erscheinung sich nicht ändern. So ist beispielsweise das Verhältnis zwischen der Axendrehung der Erde und ihrer Umlaufzeit um die Sonne, d. h. das Verhältnis des Tages zum Jahr, erfahrungsmässig völlig konstant. Wir können daraus nicht unmittelbar schliessen, dass beide Perioden unveränderlich sind, wohl aber, dass beide entweder unveränderlich sind oder sich einander proportional ändern. Nun ist aber die Umlaufzeit der Erde um die Sonne wesentlich nur von der Masse der letzteren, nicht von der der Erde abhängig; wohl aber die Umdrehungszeit der Erde von der Masse der Erde. Hätte sich demnach die Masse der Sonne geändert, so hätte sich auch die Länge des Jahres ändern müssen, gleichgültig, ob die Masse der Erde dabei eine Änderung erfuhr. Umgekehrt hätte die Änderung der Erdmasse wohl die Länge des Tages, nicht aber die des Jahres geändert. Ähnliches gilt für das Verhältnis zwischen Erde und Mond, und es giebt keine Kombination möglicher Massenänderung der drei Weltkörper, durch welche das Verhältnis ihrer Umlauf- und Umdrehungszeiten unverändert bleiben könnte. Wir müssen daher schliessen, dass in der That beide Perioden unverändert bleiben.

Diese Erläuterung ist nicht so aufzufassen, als wenn die „absolute“ Gleichheit der aufeinanderfolgenden Tage oder Jahre erwiesen sei. Denn in die Erwägungen sind empirische Sätze aufgenommen worden, welche ihrerseits schon bestimmte Voraussetzungen ähnlicher Art enthalten. Vielmehr soll die Erwägung dazu dienen, den vorangestellten Satz von der Notwendigkeit, im Veränderlichen das Konstante aufzusuchen, besonders eindringlich darzulegen. Denn nur unter den letzt-erwähnten Voraussetzungen ist es möglich, für die Gesamtheit der besprochenen Erscheinungen eine kurze und anschauliche Darstellung zu finden, so dass wir dieselben voraus berechnen und hiermit wissenschaftlich beherrschen können. Jedes Aufgeben dieser Voraussetzungen beraubt uns der Möglichkeit der Vorausberechnung; jene sind daher wissenschaftlich geboten. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass nicht noch eine Gruppe anderer Voraussetzungen gefunden werden könnte, welche das Gleiche oder mehr leisten; daraus wird ersichtlich, dass im letzten Grunde der Wissenschaft nicht sowohl die „Wahrheit“ der Erkenntnis als vielmehr die Angemessenheit der Begriffsbildung liegt.

10. Die Haupteigenschaften. Die Masse. Eigenschaften, denen wir Unveränderlichkeit, d. h. Unabhängigkeit von anderen Eigenschaften zuzuschreiben haben, giebt es mehrere. Zunächst ist hier die Masse zu nennen, d. h. die Eigenschaft eines gegebenen Objektes, unter dem



Einfluss von Bewegungsursachen eine bestimmte Geschwindigkeit anzunehmen.

Eine zweite Eigenschaft, die sich gleichfalls ganz unabhängig von Zeit und Umständen erweist, ist die Wechselwirkung der Objekte, vermöge deren sie ihre gegenseitige Lage beeinflussen; dieselbe tritt uns auf der Erdoberfläche als Schwere entgegen und bestimmt nach Newtons grosser Entdeckung als allgemeine Gravitation auch die Bahnen der Gestirne.

An einem gegebenen Orte sind Masse und Gewicht einander streng proportional, wie das in der von Galilei gefundenen, von Newton und Bessel durch ihre Pendelversuche auf das schärfste geprüften und bestätigten Unabhängigkeit der Fallgeschwindigkeit von der Masse und Beschaffenheit des fallenden Objektes hervorgeht. Man muss im Auge behalten, dass diese Proportionalität eine rein empirische Thatsache ist, deren innerer Grund uns zur Zeit völlig unbekannt ist. Nur so viel lässt sich einsehen, dass ein Objekt, welches Masse, aber keine Schwere besässe, sich auf der Erdoberfläche, sowie in dem uns bekannten Weltraume nicht dauernd befinden könnte. Denn befände sich ein solches Objekt auf der Erdoberfläche, so würde es, nicht gefesselt durch die Schwere, vermöge des Trägheitsgesetzes die Oberfläche der Erde verlassen und ohne Störung durch etwa in der Nähe befindliche Weltkörper geradlinig durch den Raum davoneilen.

Ebenso müsste ein Objekt, welches zwar gravitiert, aber keine Masse besitzt, durch jede endliche Kraft eine unendlich grosse Geschwindigkeit erlangen und sich dadurch gleichfalls für immer unserer Beobachtung entziehen.

Sind somit in der uns bekannten Welt beide Eigenschaften notwendig an demselben Objekt gleichzeitig vorhanden, so ist es doch nicht leicht, einen Grund anzugeben, warum sie einander streng proportional sind, wie es die Erfahrung lehrt.

**11. Weitere Eigenschaften.** Ausser diesen beiden Eigenschaften, welche einander ganz unabhängig von den sonst vorhandenen Eigenschaften der „Objekte“ stets proportional bleiben, giebt es eine Anzahl anderer, für welche die Proportionalität gleichfalls gilt, aber nur in engerem Umfange. Hierher gehört z. B. das Volum. Bei jeder beliebigen Probe Wasser ist (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) das Volum der Masse und dem Gewichte proportional, und gleichen Massen oder Gewichten entsprechen gleiche Volume. Aber nehmen wir statt des Wassers Alkohol oder Schwefelsäure, so wird der Proportionalitätsfaktor für das Verhältnis zwischen Masse und Volum ein anderer,

wenn auch hier die allgemeine Proportionalität bestehen bleibt. In Bezug auf die Eigenschaft der Raumerfüllung im Verhältnis zu der der Masse zeigt sich also eine Verschiedenheit zwischen den verschiedenen Objekten, während beim Verhältnis der Masse zum Gewicht eine solche Verschiedenheit nicht vorhanden ist.

In ausserordentlichem Masse hat zur Ausbildung des Begriffs der Materie der Umstand beigetragen, dass, wenn man die Objekte einerseits nach Massgabe des Verhältnisses von Raum und Masse, andererseits nach dem Verhältnis einer anderen Eigenschaft zur Masse einteilt, sich fast immer dieselbe Einteilung ergibt, welche weitere Eigenschaft man auch wählen mag. Stellt man z. B. alle Objekte zusammen, von denen die Masse eines Gramms das Volum von einem Kubikcentimeter einnimmt, so findet sich, dass diese (mit geringen Ausnahmen) auch die Eigenschaft besitzen, flüssig, durchsichtig, farblos, geschmacklos zu sein, bei  $0^{\circ}$  in einen festen Körper überzugehen und bei  $100^{\circ}$  zu kochen — kurz, es ergibt sich, dass diese Objekte Wasser sind, wobei unter dem Worte Wasser nichts als der stets zusammen auftretende Komplex der genannten Eigenschaften verstanden werden soll. Statt der von vornherein vorauszusetzenden unendlichen Mannigfaltigkeit der Objekte rücksichtlich ihrer (auf die Masseneinheit bezogenen) Eigenschaften liefert uns die Erfahrung eine beschränkte Anzahl von Kombinationen der Eigenschaften, welche in demselben Verhältnis immer wiederkehren und das darstellen, was man die verschiedenen Stoffe (vgl. I, 1) nennt.

**12. Die Erhaltung der Materie.** Auf Grund der vorangegangenen Erörterungen erkennen wir den Inhalt des Satzes von der „Erhaltung der Materie“. Die Erfahrung zeigt, dass die Masse eines Objektes unverändert bleibt, was auch im übrigen mit demselben vorgehen möge, wenn nur von dem betrachteten Objekt keine Massen entfernt, oder demselben keine zugeführt werden. Da der Masse die Schwere proportional ist, so gilt derselbe Satz auch für das Gewicht. Der empirische Beweis dieses Erhaltungssatzes ist aus den astronomischen Beobachtungen mit grosser Genauigkeit zu führen.

Neben diesem auf die Masse und das Gewicht bezüglichen Erhaltungssatz gibt es aber noch andere von anderer Beschaffenheit. Insbesondere wichtig ist die der Chemie angehörige Thatsache, dass eine gegebene Menge eines Stoffes, z. B. Eisen, die mannigfaltigsten Veränderungen chemischer oder physikalischer Natur erfahren kann, wodurch sämtliche Eigenschaften des Eigenschaftskomplexes „Eisen“ verschwinden und durch andere ersetzt werden; wandelt man aber diese neuen Stoffe

wieder in Eisen um, was immer möglich ist, so erhält man die ursprüngliche Masse desselben mit allen Eigenschaften wieder.

Es gibt also an den Stoffen noch ein weiteres Erhaltungsgesetz, welches sich nicht auf Masse und Gewicht bezieht, sondern auf den ganzen Komplex von Eigenschaften, welche einem bestimmten Stoffe angehören, derart, dass man nach beliebigen Umwandlungen des Objekts wieder den ursprünglichen Stoff der Masse wie den Eigenschaften nach erlangen kann. Man könnte dies Gesetz das von der Erhaltung der Art nennen; es hat in der Atomhypothese seine anschauliche Darstellung gefunden, indem man wenigstens für die Elemente ihre Fortexistenz in der Verbindung annimmt. Dieses Gesetz steht im engsten Zusammenhange mit dem früher erwähnten, dass die Zahl der Stoffe, d. h. der bestimmten Komplexe verschiedener Eigenschaften nicht unbegrenzt, sondern vielmehr auf einen unverhältnismässig kleinen Umfang beschränkt ist, und dass, wenn bei zwei Stoffen einige wenige Eigenschaften übereinstimmen, dies auch alle anderen zu thun pflegen. Auf diesem Verhalten beruht die Möglichkeit, verschiedene Proben desselben Stoffes zu identifizieren, indem man den eben ausgesprochenen Satz als eine „selbstverständliche“ Voraussetzung benutzt, deren Gültigkeit ausserhalb allen Zweifels steht. In Wirklichkeit aber handelt es sich hier um eine sehr allgemeine, erfahrungsmässige Thatsache, welche wie die weiteren stöchiometrischen Gesetze uns erkennen lässt, wie ausserordentlich eingeschränkt das Gebiet der Wirklichkeit im Vergleich zu dem der für uns denkbaren Möglichkeit ist.

---

## **Zweites Kapitel. Die Energie.**

1. **Die Eigenschaften.** Bisher haben wir die „Eigenschaften“, mittels deren wir die Objekte erkennen und unterscheiden, als etwas Gegebenes betrachtet. Gegenwärtig versuchen wir, auch aus diesem Material das Dauernde hervorzusuchen und es dadurch wissenschaftlich zu beherrschen.

Zunächst ergibt sich, dass alle Änderungen oder Unterschiede, die wir erkennen, in erster Linie auf unsere eigene Person bezogen werden. Befinden wir uns in dem mit gleichförmiger Geschwindigkeit dahinfahrenden Eisenbahnwagen, so wird uns jeder Gegenstand darin, der die Bewegung mitmacht, in Ruhe erscheinen. Ebenso wenig empfinden wir den Druck der Luft, in der wir leben, und in einer Umgebung, welche die Temperatur unseres Körpers hat, den Wärmezustand derselben. Da-

gegen wird jede Abweichung der Geschwindigkeit, des Druckes, der Temperatur u. s. w. von diesen Werten sich uns alsbald zu erkennen geben. Es giebt also gewisse den Zustand der Objekte bestimmende Grössen, die in unseren Sinnesorganen einen bestimmten Wert (zuweilen auch den Wert Null) haben, und was wir erkennen, sind die Abweichungen davon. Da unseren Sinnesorganen dieselben allgemeinen Eigenschaften zukommen, wie allen anderen natürlichen Objekten, so werden wir sagen, dass diese letzteren sich nur in dem Falle gegenseitig ändern, wenn gewisse Grössen, zu denen Geschwindigkeit, Druck und Temperatur gehören, an zwei in Berührung stehenden Objekten verschieden sind. Denn nur durch eine solche gegenseitige Beeinflussung werden unsere Sinnesorgane erregt und geben uns Nachricht von dem Vorhandensein anderer Objekte.

Die Eigenschaften, welche die Wahrnehmbarkeit der Objekte bedingen, sind ihrerseits nicht materieller Natur, denn man kann an den Objekten deren Geschwindigkeit, Druck, Temperatur u. s. w. ändern, ohne dass ihre Masse oder ihr Gewicht eine Änderung erfährt. Es entsteht somit die Frage, welche unveränderliche Grösse diesen veränderlichen Wirkungen zu Grunde liegt.

2. Die **Energie**. Nachdem seit dem Beginn wissenschaftlicher Auffassung der Natur durch Galilei mehr als zwei Jahrhunderte verflossen waren, hat J. R. Mayer sich diese Frage gestellt und sie beantwortet<sup>1)</sup>. Er erkannte, dass bei allen Vorgängen eine bestimmte Grösse, welche er Kraft nannte, ihren Wert beibehält, während sie ihre Erscheinungsform ändert. Etwas später gelangte Joule zu derselben Erkenntnis, wenn auch nicht in so umfassender und tiefgehender Weise; endlich hat Helmholtz<sup>2)</sup> uns die erste übersichtliche Darstellung der gesamten Physik auf Grundlage dieser Erkenntnis gegeben und die ungemeine Fülle und Fruchtbarkeit des neuen Gesetzes nachgewiesen.

Das Gesetz besagt, dass es in der Natur eine gewisse Grösse von immaterieller Beschaffenheit giebt, die bei allen zwischen den betrachteten Objekten stattfindenden Vorgängen ihren Wert beibehält, während ihre Erscheinungsform auf das vielfältigste wechselt. Man nennt jetzt diese Grösse nicht, wie Mayer vorschlug, Kraft, sondern nach dem Vorschlage Rankines, einen von Th. Young<sup>3)</sup> benutzten Namen wieder einzuführen, **Energie**.

<sup>1)</sup> L. A. 42, 239. 1842.

<sup>2)</sup> Über die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847. — Klassiker der exakten Wiss. Nr. 1. Leipzig 1889.

<sup>3)</sup> A Course of Lect. on Nat. Philos. 2, 52. 1807.

Der Nachweis, dass die Energie bei ihren Umwandlungen aus einer Form in die andere ihren Wert beibehält, ist nicht unmittelbar möglich, da man diese verschiedenen Formen nicht auf gleiche Weise messen kann. Er ergibt sich aber daraus, dass bei der Zurückverwandlung einer umgewandelten Energiemenge in ihre erste Form wieder die Menge derselben erhalten wird, von welcher man ausgegangen war, gleichgültig, durch wieviele und welche Zwischenformen man gegangen ist. Haben wir also verschiedene Energieformen  $E_a$ ,  $E_b$ ,  $E_c$  etc., von denen jede zunächst in willkürlichen Einheiten gemessen sei, und sei  $f(a, b)$  der Faktor, mit welchem man die Menge der Energie  $E_a$  (in ihrem willkürlichen Masse) multiplizieren muss, um die Menge der Energie  $E_b$  (in ihrem Masse) darzustellen, welche man bei der Umwandlung erhält, seien ebenso  $f(b, c)$ ,  $f(a, c)$  die entsprechenden Faktoren für die Umwandlung von  $E_b$  in  $E_c$ , von  $E_a$  in  $E_c$  u. s. w., so lautet das Gesetz dahin, dass zunächst

$$f(a, b) = \frac{1}{f(b, a)}$$

und ferner

$$f(a, b) \times f(b, c) = f(a, c),$$

d. h. der Umwandlungsfaktor einer Energieform in Bezug auf eine zweite ist reziprok dem Faktor für die reziproke Umwandlung, und der Faktor einer Energieform in Bezug auf eine zweite ist, wenn die Umwandlung mittelbar durch verschiedene andere Formen erfolgt, gleich dem Produkt der diesen Zwischenstufen entsprechenden Umwandlungsfaktoren.

Es ist wegen dieser Beziehungen am bequemsten, die Einheiten der Energie in ihren verschiedenen Formen so zu bestimmen, dass alle Faktoren gleich eins werden. Mit Ausnahme des Gebietes der Wärme, wo noch immer eine ältere willkürliche Einheit benutzt wird, ist dies bei den übrigen Formen der Energie durchgeführt.

**3. Die Arten der Energie.** Die Formen, in welchen die Energie erscheint, lassen sich in fünf Gruppen einteilen; diese sind

- I. Mechanische Energie,
- II. Wärme,
- III. Elektrische und magnetische Energie,
- IV. Chemische und innere Energie,
- V. Strahlende Energie.

Diese fünf Gruppen gestatten zehn paarweise Zusammenstellungen, welche ebensoviele Arten der gegenseitigen Umwandlung kennzeichnen und eine entsprechende Anzahl von Kapiteln der allgemeinen Energiellehre oder

Energetik bilden. Diese sind freilich von ausserordentlich verschiedener Entwicklung. So hat das Wechselverhältnis zwischen mechanischer Energie und Wärme den Ausgangspunkt der gesamten Energetik gebildet und eine derartige Bedeutung erlangt, dass es unter dem Namen Thermodynamik häufig als gleichbedeutend mit Energetik überhaupt genommen wird. Ebenso ist in neuerer Zeit das Verhältnis zwischen mechanischer und elektrischer Energie durch seine technische Bedeutung zu grosser Wichtigkeit gelangt. Andererseits ist von dem Verhältnis zwischen mechanischer und chemischer Energie fast nichts bekannt, und ebenfalls noch sehr unentwickelt ist die Kenntnis der Beziehungen zwischen der strahlenden Energie und den anderen Energieformen.

Für die Zwecke des vorliegenden Werkes sind am wichtigsten die Beziehungen der chemischen Energie zu den anderen Formen. Abgesehen von der mechanischen Energie, für welche, wie erwähnt, dieselben fast ganz fehlen, bilden die gegenseitigen Umwandlungen der chemischen Energie mit der Wärme, der elektrischen und der strahlenden Energie drei wichtige Zweige der Energetik, welche unter dem Namen Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie weiter unten besprochen werden sollen.

**4. Mechanische Energie.** Es lassen sich vier Arten mechanischer Energie unterscheiden, welche in zwei Geschlechter zerfallen, die Bewegungs- und die Raumennergie:

a. Bewegungsenergie oder kinetische Energie.

b. Raumennergie mit den Unterabteilungen:

α. Distanzenergie,

β. Flächenenergie,

γ. Volumenenergie.

Die Bewegungsenergie ist von Rankine<sup>1)</sup> mit dem Namen der aktuellen Energie bezeichnet worden; von Leibnitz hatte sie den Namen der lebendigen Kraft erhalten. Beide Namen sind ungeeignet. Der Leibnitzsche deshalb, weil man gegenwärtig unter Kraft in der Mechanik etwas versteht, was mit der Energie nicht wesensgleich ist, sondern erst durch Multiplikation mit einer Strecke eine Energiegrösse wird. Der Rankinesche Name drückt die Ansicht aus, dass die anderen mechanischen Energien, welche Rankine potentielle nennt, weniger oder in geringerem Sinne Energie sind, als die Bewegungsenergie. Eine solche Ansicht wäre aber ganz irrtümlich; denn jede Energieform ist in Bezug auf jede andere potentiell, indem jede aus jeder entstehen kann.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 5, 106. 1853.

**5. Bewegungsenergie.** Die Bewegungsenergie findet sich in einem gegebenen Objekt, insofern es Bewegung besitzt, und ist zunächst von der Geschwindigkeit des Objektes abhängig. Sie bethätigt sich, d. h. verwandelt sich in andere Formen, wenn die Bewegung aufgehoben wird, z. B. wenn eine abgeschossene Gewehrku­gel ein Brett durchschlägt oder ein auf der Grundfläche stehendes schweres Prisma umwirft. In beiden Fällen nehmen wir wahr, dass bei gleicher Geschwindigkeit verschiedene bewegte Objekte verschieden wirken; kleinere weniger, als grössere von gleichem Material, Flintenkugeln weniger als Kanonenkugeln. Die Eigenschaft der verschiedenen Objekte, vermöge deren sie bei gleicher Geschwindigkeit verschiedene Mengen kinetischer Energie enthalten können, nennt man ihre Masse. Benutzen wir eine naheliegende Bezeichnung, so können wir sagen: die Masse ist die Kapazität der Objekte für Bewegungsenergie.

Nehmen wir an, dass wir die kinetische Energie in eine andere Energieform (z. B. Wärme) umwandeln, deren Betrag wir genau messen können. Wir finden dann, dass dieselbe der eben definierten Masse proportional ist, indem zwei Massen, deren Gleichheit wir dadurch nachgewiesen haben, dass sie bei gleicher Geschwindigkeit gleiche Energiemengen enthalten, bei gemeinsamer Bethätigung die doppelte Energiemenge ergeben, und so weiter. Dagegen ergibt sich die kinetische Energie nicht proportional der Geschwindigkeit des bewegten Objektes, sondern proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit. Können wir mit einer Flintenku­gel von bestimmter Masse und Geschwindigkeit ein bestimmtes Prisma eben umwerfen, so werden wir mit einer Kugel von viermal kleinerer Masse nicht die vierfache frühere Geschwindigkeit brauchen, sondern nur die doppelte, und für eine neunfach grössere Kugel ein Drittel der früheren Geschwindigkeit. Wir müssen somit die kinetische Energie  $E_k$  setzen

$$E_k = f.m.v^2,$$

wo  $m$  die Masse,  $v$  die Geschwindigkeit und  $f$  ein Faktor ist, dessen Wert von den gewählten Einheiten abhängt. Da uns zunächst sowohl die Wahl der Einheit der Energie, wie der der Geschwindigkeit frei steht, so können wir beide so wählen, dass der Faktor  $f$  gleich eins wird. Durch die historische Entwicklung der Angelegenheit ist es indessen üblich geworden, für  $f$  den Wert  $\frac{1}{2}$  zu setzen, so dass wir für die Bewegungsenergie die Gleichung haben

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2.$$

**6. Einheit der Energie.** Die früher erörterten Einheiten der Länge und der Zeit sind nicht ausreichend, um die Einheit der Bewegungs-

energie zu definieren, wie aus dem Wert derselben,  $\frac{1}{2}mv^2$ , hervorgeht, welcher neben der Geschwindigkeit, deren Einheit allerdings schon festgelegt ist, noch die Masse enthält. Es ist somit das nächstliegende, ebenso wie man es mit dem Raume und der Zeit gethan hat, eine willkürliche Masse zur Einheit zu wählen und als solche aufzubewahren und nachzubilden. Zu diesem Zwecke dient ein Stück Platin, welches in Paris neben dem Meterstabe aufbewahrt wird, und von dem der tausendste Teil der Masse als Einheit der Masse gelten soll und ein Gramm heisst. Es war ursprünglich die Absicht, diese Masse von einem Gramm gleich der Masse von einem Kubikcentimeter Wasser bei 4° zu machen. Da man aber diese Grösse weniger genau herstellen kann, als man Kopien von einem vorhandenen Gramm (resp. Kilogramm) nehmen kann, so ist diese ursprüngliche Definition zu gunsten der oben gegebenen aufgegeben worden. In der wissenschaftlichen und technischen Praxis benutzt man indessen oft genug die ursprüngliche Definition, nämlich in den sehr häufigen Fällen, wo der Unterschied beider Grössen, der sehr gering ist, nicht in Betracht kommt.

Hierdurch ist nun die Einheit der Energie festgelegt, indem sie das Doppelte der in einem Gramm irgend einer Masse enthaltenen Energie ist, wenn diese Masse sich mit der Geschwindigkeit von einem Centimeter in der Sekunde bewegt, gemäss der Formel

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2.$$

Man nennt diese Einheit der Energie ein Erg. Die kinetische Energie hat die Dimension, wenn M eine Masse bezeichnet

$$E_k = [ML^3T^{-2}],$$

und da jede andere Art Energie von gleicher Dimension wie die kinetische sein muss, so hat man die oben angegebene Dimension als allgemein gültig angesehen.

7. Die Energie als dritte Grundeinheit. Es soll indessen nicht unbetont bleiben, dass der hier befolgte Gang, die Einheit der Energie aus den Einheiten der Masse, Länge und Zeit abzuleiten, nicht der einzig mögliche ist. Wir hätten ebenso gut eine beliebige Energiemenge feststellen können (z. B. eine bestimmte Wärmemenge), welche als Einheit dienen sollte. Dann hätte, da die Einheiten von Raum und Zeit als die Anschauungsformen unseres Geistes unabhängig von Energiebetrachtungen sind, nur die Einheit der Masse so bestimmt werden müssen, dass der Faktor der Gleichung wieder gleich  $\frac{1}{2}$  wird; die Einheit der Masse wäre diejenige Masse, welche bei der Geschwindigkeit von einem Centimeter in der Sekunde zwei jener Energieeinheiten als Bewegungsenergie enthielte und also bei der Umwandlung in Wärme zwei jener Wärmeeinheiten



entwickelte. Durch das grosse praktische Interesse, welches sich an die Festlegung der Masseneinheit knüpft, die alsdann als Gewichtseinheit für den Verkehr dient, ist der oben beschriebene Weg, nach welchem die Einheit der Masse vor der der Energie festgelegt worden ist, geschichtlich bedingt worden. Doch ruft, da der Begriff der Masse ausschliesslich dem Gebiet der kinetischen Energie angehört, die Mitführung dieser Grösse in andere Gebiete der Energie, die nicht kinetischer Natur sind, eine Einseitigkeit hervor, welche sich alsbald durch einen Mangel an Anschaulichkeit der Dimensionen in diesen Gebieten rächt.

Es ist bei weitem am einfachsten und zweckmässigsten, neben Raum und Zeit als dritte Bezugseinheit die Energie selbst zu wählen<sup>1)</sup>, wodurch keiner einzelnen Form derselben ein unberechtigter Vorzug eingeräumt wird, und die Dimensionsformeln sich am einfachsten und klarsten gestalten. Alsdann ist also die Dimension der Energie gleich  $[E]$ , und die Masse hat in diesem System die Dimension

$$[M] = [EL^{-2}T^2],$$

da sie eine Energie, dividiert durch das Quadrat einer Geschwindigkeit, ist.

Der Anschaulichkeit wegen sei noch bemerkt, dass die oben festgesetzte Einheit der Energie, das Erg, einen sehr kleinen Wert hat. Es ist nicht schwer, eine Masse von 100 Gramm mit einer Geschwindigkeit von 1000 cm mittels der Armmuskeln fortzuschleudern, eine so bewegte Masse enthält  $\frac{1}{2} \times 10^6$ , fünfzig Millionen Erg. Es ist deshalb üblich, die Grösse von  $10^6$ , einer Million Erg als bequemere Einheit unter dem Namen Megerg zu benutzen.

**8. Eigenschaften der kinetischen Energie.** Nach dem allgemeinen Gesetz von der Erhaltung der Energie muss ein Objekt, welches eine bestimmte Menge kinetischer Energie enthält, dieselbe unverändert beibehalten, solange ihm keine weitere Energie zugeführt oder welche entzogen wird. Da ferner auch ein gleiches Erhaltungsgesetz für den einen Faktor der kinetischen Energie, die Masse, gültig ist, so folgt, dass auch der andere Faktor, das Quadrat der Geschwindigkeit (oder diese selbst), konstant bleiben muss. Da ferner zur Definition der Geschwindigkeit Grösse und Richtung gehören, so erhalten wir den Satz, dass ein Bewegungsenergie enthaltendes Objekt sich mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig durch den Raum bewegen muss, solange die Aufnahme fremder Energie oder Masse ausgeschlossen bleibt. Es ist dies das gewöhnlich als Axiom (von Vorsichtigeren als Hypothese) vorgetragene Trägheitsgesetz, dessen Entdeckung wir Galilei verdanken,

<sup>1)</sup> Ostwald, Sitzungsber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1891. S. 277.

und das auf die Entwicklung der Wissenschaft einen sehr grossen Einfluss ausgeübt hat.

Da eine Geschwindigkeit durch Grösse und Richtung bestimmt wird, so muss man auch die Bewegungsenergie als nach diesen Grössen verschieden ansehen. Insbesondere ist eine Masse, welche kinetische Energie von bestimmter Richtung enthält, ganz unfähig, kinetische Energie von entgegengesetzter Richtung aufzunehmen; sie muss vielmehr erstere vollständig verlieren (d. h. in eine andere Form umwandeln), ehe sie für die andere zugänglich wird. Ebenso ändert keine derartige Masse freiwillig, d. h. ohne Dazutreten anderer Energie, ihre Richtung, und jedesmal, wo wir eine bewegte Masse ihre Richtung ändern sehen, müssen wir voraussetzen, dass auch andere Energien sich an ihr bethätigen. Beispiele hierfür sind die Bewegungen der Planeten, der elastische Stoss u. s. w.

9. **Intensität und Kapazität.** Ein Gebilde aus mehreren Massen, welche sämtlich Bewegungsenergie enthalten, behält seine Beschaffenheit, d. h. die gegenseitige räumliche Beziehung seiner Teile nur dann bei, wenn alle Massen gleiche und gleichgerichtete Geschwindigkeiten besitzen. Ein annäherndes Beispiel wäre etwa ein fern von anderen Weltkörpern durch den Raum fliegender Schwarm von Meteoriten. Es ist sehr wichtig, zu bemerken, dass für die Unveränderlichkeit des Gebildes nicht etwa die Gleichheit der Bewegungsenergie selbst, sondern die Gleichheit eines Faktors derselben, der Geschwindigkeit, erforderlich ist. Es soll schon hier betont werden, dass sich diese Eigentümlichkeit bei allen anderen Energiearten wiederholt. Stets ist die Gleichheit eines Faktors der Energie die Bedingung, unter welcher ein Gebilde, welches nur diese eine Art Energie enthält, unveränderlich bleibt, und stets hat nur der eine von den beiden Faktoren, in welche man die Energie zerlegen kann, diese Eigenschaft. Wir nennen ihn in Zukunft den Intensitätsfaktor oder die Intensität der fraglichen Energie.

Der andere Faktor, welcher, mit der Intensität multipliziert, die Energie ergibt, hat bereits früher seinen Namen empfangen. Bei der kinetischen Energie ist es die Masse, und diese wurde (S. 13) als die Kapazität des Objektes für kinetische Energie bezeichnet. Dementsprechend werden wir auch alle ähnlichen Faktoren die Kapazitätsfaktoren der betreffenden Energieart nennen.

Nach der Definition dieser beiden Arten von Grössen haben wir, wenn  $E$  die Energie,  $i$  die Intensität und  $c$  die Kapazität bezeichnet

$$\frac{dE}{di} = c \quad \text{und} \quad \frac{dE}{dc} = i,$$

zwei Gleichungen, die von ausserordentlich vielseitiger Anwendung sind.

10. **Die Faktoren der Bewegungsenergie.** Die kinetische Energie lässt sich auf zwei Arten in Faktoren zerlegen, nämlich, wenn wir vom Zahlenfaktor  $\frac{1}{2}$  absehen,

$$m \times v^2 \text{ und } mv \times v.$$

Der Kapazitätsfaktor  $m$ , die Masse, ist schon oben erörtert worden; sie besitzt im ausgeprägtesten Masse die Eigenschaft vieler Kapazitätsfaktoren, bei Änderungen aller Art ihren Wert beizubehalten. Die Masse kann nur positive Werte haben, wie die Energie, was schon daraus hervorgeht, dass der andere Faktor,  $v^2$ , als Quadrat notwendig positiv ist.

Der andere Kapazitätsfaktor  $mv$  führt den Namen der Bewegungsgrösse und spielt in der Mechanik eine wichtige Rolle. Die Bewegungsgrösse hat gleichfalls die Eigenschaft, ihren Wert bei gewissen Änderungen (insbesondere gegenseitigen Umwandlungen kinetischer Energie) beizubehalten, indessen bei weitem nicht so unbedingt, wie die Masse. Da die Bewegungsgrösse einen gerichteten Wert, die Geschwindigkeit  $v$ , in sich enthält, so kann sie sowohl positiv wie negativ sein, und insbesondere können sich zwei Bewegungsgrössen von gleichem Wert und entgegengesetztem Zeichen zu Null aufheben, eine Eigenschaft, welche auch manchen anderen Kapazitätsgrössen (z. B. der Elektrizitätsmenge) zukommt.

11. **Die drei Arten der Raumentergie.** Während zum Vorhandensein der Bewegungsenergie nur die bewegte Masse erforderlich ist, bedarf es bei der Raumentergie eines räumlich ausgedehnten Gebildes, und der Energieinhalt derselben hängt von der Anordnung der Anteile dieses Gebildes ab. Je nachdem die Änderung der Energie durch die Änderung einer Strecke, einer Fläche oder eines Volums bedingt wird, hat man drei entsprechende Arten der Energie mit je zwei besonderen Faktoren zu unterscheiden.

Da in dem am frühesten ausgebildeten Teil der Physik, der Astronomie, neben der kinetischen Energie nur die erste Form der Raumentergie, die Distanzenenergie, in Frage kommt, so ist diese dermassen in den Vordergrund der Betrachtung getreten, dass den anderen Formen bisher ihre Stellung im System nicht angewiesen worden ist, wiewohl namentlich die dritte Form in der Thermodynamik fast ausschliesslich im Gebrauch ist.

Die Faktoren der drei Arten Raumentergie sind die folgenden

Kapazität    Intensität

Distanzenenergie = Strecke  $\times$  Kraft

Flächenenergie = Fläche  $\times$  Spannung

Volumenergie = Volum  $\times$  Druck.

Die Distanzenergie bethätigt sich zwischen Punkten längs der zwischen beiden liegenden Verbindungsgeraden. Da sie die Faktoren Strecke  $\times$  Kraft hat, so ist die Kraft als das Verhältniss der Änderung der Energie mit der Strecke,  $f = \frac{dE}{dl}$ , zu definieren. In der Mechanik wird gewöhnlich die Kraft mit der Beschleunigung indentifiziert; dies gilt indessen nur für den Fall, dass Distanzenergie sich ausschliesslich in kinetische umwandelt, wie bei den astronomischen Erscheinungen.

Die Flächenenergie bethätigt sich in den Oberflächen flüssiger und festen Körper, ist aber nur bei ersteren messbar. Ihre Faktoren sind die Fläche und die Spannung, wobei letzteres Wort in dem Sinne verstanden ist, wie wir von der Spannung einer gedehnten Gummihaut oder einer Seifenblase sprechen. Es ist leider gebräuchlich, auch allerlei andere Zwangszustände, selbst Druckgrössen, mit dem Worte Spannung zu belegen, und auch das entsprechende Fremdwort Tension hat eine ähnliche unbestimmte Bedeutung. In der Folge soll unter Spannung ausschliesslich die Flächenwirkung verstanden werden; wo ein Irrtum zu befürchten ist, wird Flächen- oder Oberflächenspannung statt des einfachen Wortes gesagt werden.

Die Oberflächenenergie bewirkt sämtliche Kapillarerscheinungen, und ihr Intensitätsfaktor, die Spannung, ist mit der Kapillarkonstante identisch.

Die Volumenergie endlich bethätigt sich insbesondere bei Gasen; ihre Faktoren sind Volum und Druck.

Die drei Kapazitätsfaktoren der Raumergie sind, wie das nicht anders sein kann, die drei möglichen Arten von Raumgrössen: Strecke  $= L$ , Fläche  $= L^2$ , Volum  $= L^3$ . Dadurch erhalten die entsprechenden Intensitätsfaktoren die einfache Definition

$$\text{Kraft} = [EL^{-1}]$$

$$\text{Spannung} = [EL^{-2}]$$

$$\text{Druck} = [EL^{-3}].$$

12. Die Distanzenergie. Kraft. Vermöge des Umstandes, dass unsere Sinnesorgane wesentlich durch die Intensitätsunterschiede der Energie, nicht aber durch deren Betrag selbst bethätigt werden, ist es gekommen, dass wir mit den Faktoren der Energie früher bekannt gewesen sind, als mit dieser selbst. So ist der Temperaturbegriff weit älter, als der der Wärmemenge, und so ist uns der Begriff der Kraft viel vertrauter, als der der Distanzenergie. Diese Denkgewohnheit ist auch noch bis heute so wenig überwunden, dass in den Lehrbüchern der Mechanik bis jetzt noch der Kraftbegriff in den Vordergrund gestellt

wird, trotz der unvermeidlichen Schwierigkeiten, welche seiner Definition unter solchen Umständen anhaften. Ihren populären Ausdruck findet diese Denkgewohnheit in der ganz schiefen Gegenüberstellung von Kraft und Stoff. Nach der ersten Gleichung auf S. 16 ist die Definition der Kraft gegeben durch

$$\frac{dE}{dl} = f$$

$$dE = f dl.$$

Das Produkt  $fdl$ , Kraft  $\times$  Wegelement, bezeichnet man auch oft als Arbeit, welche somit als gleichbedeutend mit der Distanzenergie, jedoch mit besonderem Hinblick auf die Umwandlung in andere Energieformen oder aus solchen, anzusehen ist.

Die Einheit der Kraft ist diejenige, welche über die Einheit der Strecke sich bethätigend (wobei sie als konstant vorausgesetzt wird) die Einheit der Energie liefert; nach unseren Einheiten beträgt sie  $\frac{1 \text{ Erg}}{1 \text{ Centimeter}}$ .

Dieser Wert wird (namentlich von englischen Autoren) oft Dyne genannt. Neben der Dyne ist die  $10^6$ mal grössere Megadyne im Gebrauch, welche gleich  $\frac{1 \text{ Megerg}}{1 \text{ Centimeter}}$  ist.

**13. Andere Definition der Kraft.** Häufig definiert man die Einheit der Kraft in Bezug auf eine spezielle Form einer anderen Energie, der kinetischen. Darnach wäre die Einheit der Kraft die, welche einem Gramm Masse in einer Sekunde die Beschleunigung von der Einheit der Geschwindigkeit erteilt. Denn es muss nach dem Energieprinzip sein

$$fds = d\left(\frac{1}{2} m v^2\right)$$

$$fds = m v dv,$$

$$\text{oder, da } v = \frac{ds}{dt},$$

$$f = m \frac{dv}{dt},$$

d. h. die Kraft  $f$  ist gleich dem Produkt der Masse mit der Beschleunigung und hat den Wert eins, wenn  $m$ , die Masse, sowie das Verhältnis  $dv:dt$ , die Änderung der Geschwindigkeit dividiert durch die der Zeit, den Wert eins haben. Ist die Anfangsgeschwindigkeit Null, so ist nach der Voraussetzung die Endgeschwindigkeit eins, und man kann auch die Einheit der Kraft als die Kraft definieren, welche einem ruhenden Gramm Masse in der Sekunde die Geschwindigkeit  $\frac{1 \text{ Centimeter}}{1 \text{ Sekunde}}$  erteilt.

Auf die Gewohnheit, die Kräfte ausschliesslich in Bezug auf die Umwandlung in kinetische Energie zu betrachten, ist der Umstand zurückzuführen, dass man die Massenbeschleunigung in  $\frac{dv}{dt}$  als identisch mit der Kraft anzusehen pflegt. Die vorstehende Entwicklung zeigt, dass es noch eine Anzahl anderer Definitionen der Kraft geben muss, entsprechend der Energieform, in welche die Distanzenergie sich umwandelt, und dass somit die Gleichsetzung der Kraft mit dem Produkt von Masse und Beschleunigung zwar nicht falsch, aber keine erschöpfende Definition der Kraft ist. Gleichzeitig sieht man, wie der Zahlenfaktor  $\frac{1}{2}$  in die Definition der Einheit der kinetischen Energie gelangt ist. Wäre man von letzterer ausgegangen und hätte sie gleich  $mv^2$  ohne den Faktor  $\frac{1}{2}$  gesetzt (wozu man völlig berechtigt ist), so hätte die letzte Gleichung gelautet  $f = 2m \frac{dv}{dt}$ , und die Einheit der Kraft wäre die gewesen, welche der Einheit der Masse die Beschleunigung zwei (oder die mittlere Geschwindigkeit eins) in der Sekunde erteilt. Von vornherein lässt sich gegen eine solche Definition nichts einwenden, und nur die historisch entstandene irrtümliche Meinung, dass die Kraft das Primäre sei und daher die einfachste Definition erfordere, hat diese sachgemässere Rechenweise verhindert.

**14. Die Schwere.** Die bekannteste und verbreitetste Art der Distanzenergie ist die von Newton entdeckte allgemeine Gravitation. Sie bethätigt sich zwischen materiellen, d. h. mit Masse begabten Objekten ganz allgemein, und zwar in dem Sinne, dass die Energie in gleichem Sinne zunimmt, wie die Entfernung, und bei unbegrenzter Entfernung einen (endlichen) Maximalwert hat. Das von Newton entdeckte Gravitationsgesetz wird durch die Formel

$$E_d = c - j \frac{m_1 m_2}{r}$$

ausgesprochen, wo  $E_d$  die Distanzenergie,  $c$  und  $j$  zwei Konstanten,  $m_1$  und  $m_2$  die beiden in Wechselwirkung stehenden Massen und  $r$  ihre Entfernung (resp. die Entfernung ihrer Schwerpunkte) bedeutet. Die Formel hat folgenden Inhalt. Die Grösse  $c$  ist der Maximalwert, welchen die Distanzenergie annehmen kann, wenn  $r = \infty$  ist. In jeder endlichen Entfernung ist die Energie um einen Betrag geringer, welcher proportional dem Produkt der beiden gravitierenden Massen, proportional einer spezifischen Konstanten  $j$  und umgekehrt proportional der Entfernung ist. Für zwei Entfernungen  $r'$  und  $r''$  betragen die entsprechen-

den Energiewerte  $E'_d = c - j \frac{m_1 m_2}{r'}$  und  $E''_d = c - j \frac{m_1 m_2}{r''}$ , und in der Differenz verschwindet die Konstante, indem wir haben

$$E'_d - E''_d = j m_1 m_2 \left( \frac{1}{r'} - \frac{1}{r''} \right).$$

Die Kraft ist nach der allgemeinen Definition (S. 18) gegeben durch

$$\frac{dE}{dr} = f = j \frac{m_1 m_2}{r^2},$$

welches der gewöhnliche Ausdruck des Newtonschen Gravitationsgesetzes ist, nach welchem die Kraft umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung wirkt. Indessen ist offenbar der Energieausdruck der einfachere.

15. Die beiden Konstanten des Gravitationsgesetzes. Die Konstante  $c$  stellt, wie erwähnt, den grössten Wert dar, welchen die Distanzenergie zweier gegebenen Massen annehmen kann, und lässt sich im allgemeinen nicht ihrem absoluten Betrage nach bestimmen. Man könnte meinen, sie müsse unendlich gross sein, da man das Glied  $j \frac{m_1 m_2}{r}$  durch Verkleinerung des  $r$  bis Null unendlich gross machen

kann, während doch  $c$  niemals kleiner als  $j \frac{m_1 m_2}{r}$  sein kann, indem negative Werte der Energie unmöglich sind. Indessen ist die hierbei gemachte Annahme, es könne  $r$  bis Null abnehmen, unzulässig. Vielmehr hängt der kleinste Wert, welchen  $r$  annehmen kann, von der Masse und der Dichte der gravitierenden Objekte ab, und solange die Dichte nicht unendlich wird, muss  $r$ , die Entfernung der Mittelpunkte bei kugelförmigen Massen, allgemein die Entfernung der Anziehungscentra, einen endlichen Wert behalten, wodurch auch der Wert von  $c$  nur endlich zu sein braucht.

Die Konstante  $j$  ist die spezifische Anziehungskonstante. Sie ist, wie schon erwähnt wurde, der Masse proportional und gleich für alle beliebigen Arten Materie. Wir sehen an dieser Stelle noch klarer als früher, dass die beiden Dinge, die Masse oder Kapazität für Bewegungsenergie, und die Schwere, die Intensität dieser Art Distanzenergie, miteinander keinen bisher bekannten rationellen Zusammenhang haben; die strenge Proportionalität zwischen beiden ist daher bis jetzt nichts als eine ebenso wichtige wie unbegreifliche empirische Thatsache.

Der numerische Wert der Konstante  $j$  ist ein ganz bestimmter, da in dem Ausdruck für die Kraft  $f = j \frac{m_1 m_2}{r^2}$  ausser  $j$  nur Grössen vor-

kommen, über welche bereits verfügt worden ist. Denn die Einheit der Kraft  $f$  ist, wie erwähnt, die Einheit der Energie, dividiert durch, die Längeneinheit, ein  $\frac{\text{Erg}}{\text{Centimeter}}$ , die Masseneinheit ist das Gramm, und die Entfernung  $r$  ist gleichfalls in Centimetern zu messen. Es hat sich bald erwiesen, dass  $j$  ein ungemein kleiner Wert ist, indem sehr erhebliche Massen nur eine geringe Kraft ergeben. Durch die Bestimmung der Kraft  $f$ , welche gegebene Massen  $m_1$  und  $m_2$  in der Entfernung  $r$  aufeinander ausüben (wobei man bei der Anwendung kugelförmiger Massen die Entfernung  $r$  von Mittelpunkt zu Mittelpunkt zu rechnen hat), hat man gefunden

$$j = f \frac{r^2}{m_1 m_2} = 6.6 \times 10^{-8},$$

woraus sich ergibt, dass zwei gleiche Massen von etwa 4 Kilogramm, wenn man sie aus so dichtem Material herstellen könnte, dass ihre Radien kleiner als 0.5 cm sind, in der Entfernung ihrer Mittelpunkte von 1 cm eine Kraft von 1 Dyne entwickeln würden.

**16. Konstante Schwerkraft.** Auf der Erdoberfläche ist für mässige Höhen die Distanzenergie proportional der Höhe und die Schwerkraft unabhängig von derselben zu setzen. Denn ist  $R$  der Radius und  $M$  die Masse der Erde, sowie  $h$  die Erhebung der betrachteten Masse  $m$  über der Erdoberfläche, so ist der Energieüberschuss für die Lage der Masse in der Höhe  $h$  über dem Erdboden (S. 20)

$$\begin{aligned} \Delta E &= j m M \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R+h} \right) \\ &= j m M \frac{h}{R(R+h)}, \end{aligned}$$

oder, da nach der Annahme  $h$  gegen  $R$  verschwindend klein ist

$$\Delta E = j \frac{M}{R^2} m h,$$

d. h. bei der Erhebung der Masse  $m$  um die Höhe  $h$  über der Erdoberfläche nimmt die Distanzenergie proportional der Höhe zu und ist im übrigen proportional der gehobenen Masse  $m$ . Der Ausdruck  $j \frac{M}{R^2}$  ist für einen gegebenen Ort eine Konstante und ändert sich ein wenig mit der geographischen Breite, sowie der Erhebung des Ortes über die Meereshöhe. Der Faktor von  $h$  muss eine Kraft sein, und hat in der That dieselbe Form  $j \frac{m M}{R^2}$ , wie sie auf S. 21 allgemein abgeleitet worden ist.



Es ist vielleicht ganz angemessen, an dieser Stelle auf einige weitverbreitete Irrtümer und schiefe Auffassungsweisen in Bezug auf die Erscheinung der Schwere hinzuweisen. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich die Vorstellung als allgemein gebräuchlich ansehe, als sei die Schwere ein reales Agens, das in dem anziehenden Körper, z. B. der Sonne sitzend, denselben nach allen Seiten gleichsam wie eine Atmosphäre umgiebt, und alles, was in seinen Bereich gelangt, anzuziehen und dem Centalkörper nach Möglichkeit zu nähern sucht, dass mit anderen Worten die Schwere sich um den anziehenden Körper im ganzen Raume nach den bekannten Gesetzen ausbreite und den Raum erfülle. Diese Anschauung verfehlt in wesentlichen Punkten das Richtige. Zunächst darin, dass statt der Energie, die das eigentliche Reale ist, die Kraft, die nur ein Faktor der Energie ist, als selbständiges Wesen gedacht wird. Zweitens aber darin, dass die Schwere als allgegenwärtig angesehen wird, während sie doch nur zwischen den vorhandenen gravitierenden Massen existiert, welche vermöge ihrer Entfernung Distanzenergie enthalten und sonst nirgend. Die Sphären, in denen man die Gravitation um den Centalkörper wirksam denkt, oder die Potentialniveaus, sind nichts als der geometrische Ort, wo eine Masse, wenn sie dort vorhanden wäre, einen bestimmten konstanten Wert der Distanzenergie in Bezug auf den Centalkörper haben würde; solange aber dort keine schwere Masse sich befindet, ist auch keine Schwere vorhanden. Will man sich eine Anschauung bilden, so könnte man sachgemässer sich die Schwere wie einen elastischen Faden zwischen den beiden Distanzenergie enthaltenden Massen denken, dessen Elastizität dem Produkt der beiden Massen proportional ist und mit zunehmender Länge in der oben gekennzeichneten Weise, umgekehrt proportional dem Quadrat derselben, abnimmt.

17. **Zweite Art der Distanzenergie.** Die Distanzenergie kann insofern von zweierlei Art sein, als sie ihren Maximalwert entweder bei maximaler oder bei minimaler Entfernung der Körper hat. Den ersten Fall haben wir betrachtet; es ist der der Gravitation. Es giebt aber auch Fälle, wo die in einem Körperpaare enthaltene Energie bei der Annäherung der Körper zunimmt, wie z. B. bei zwei gleichnamig elektrisierten Kugeln. In den bekannten Fällen ist diese Energie gegeben durch

$$E = j \frac{m_1 m_2}{r},$$

und die Kraft ist

$$\frac{dE}{dr} = -j \frac{m_1 m_2}{r^2}.$$

Die Kraft hat somit dieselbe Formel, aber entgegengesetztes Zeichen, wie in dem anderen Falle; sie wird daher auch, wenn sich diese Energie in kinetische umwandelt, entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeiten erzeugen, d. h. die Massen werden sich voneinander entfernen. Man spricht in solchen Fällen von abstossenden Kräften.

**18. Gegenseitige Umwandlung von kinetischer und Distanzenergie.** Zwei Körper, welche vermöge ihrer Wechselwirkung Distanzenergie enthalten, können nicht ohne Dazwischenkunft einer anderen Energie dauernd in ihrer gegenseitigen Lage bleiben. Denn die Kraft erstreckt sich von einem Körper zum anderen hin und hat ausserhalb derselben den Wert Null; in jedem Körper findet somit nach der vom anderen Körper abgewendeten Seite ein Sprung der Kraft von einem endlichen Werte auf Null statt. Nach der von Helm<sup>1)</sup> zuerst ausdrücklich formulierten, wenn auch schon früher bekannt gewesenen und benutzten Eigenschaft der Intensitätsfaktoren der Energie ist in einem Gebilde, welches nur eine Art der Energie enthält, nur dann ein dauernder Zustand möglich, wenn die Intensität der fraglichen Energie überall den gleichen Wert hat; somit kann das oben beschriebene Gebilde mit zwei Sprüngen der Kraft nicht in Ruhe sein<sup>2)</sup>.

Die Änderung dieses Zustandes wird in dem Sinne erfolgen, dass die in unhaltbarer Lage befindliche Energie verschwindet und sich in eine andere umwandelt. Die Distanzenergie kann nur durch Verminderung der Entfernung kleiner werden, da die Kraft bei unveränderter Lage nicht geändert werden kann; es wird sich somit eine gegenseitige Näherung der beiden Massen vollziehen und zwar in solcher Weise, dass die verschwindende Distanzenergie in kinetische übergeht.

Für diesen Übergang gilt in jedem Augenblicke das Gesetz von der Erhaltung der Energie

$$d(fh) = d\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$$

<sup>1)</sup> Die Lehre von der Energie. Dresden 1887.

<sup>2)</sup> Diese Darlegung scheint mit der gebräuchlichen Ausdrucksweise im Widerspruch zu stehen, dass an der Erdoberfläche die Schwere als (annähernd) konstant anzusehen ist. Indessen ist, wie eben dargelegt, die Schwerkraft an der Erdoberfläche stets nur dort vorhanden, wo ein schwerer gehobener Körper ist, wie auch aus dem Wert  $j \frac{mM}{R^2}$  desselben hervorgeht, welcher verschwindet, wenn  $m = 0$ , d. h. wenn kein Körper vorhanden ist. Obwohl daher an allen Orten in der Nähe der Erdoberfläche die auf einen bestimmten Körper  $m$  wirkende Kraft (annähernd) gleich gross ist, so ist doch zum Vorhandensein der Kraft das Vorhandensein des Körpers erforderlich, und über denselben hinaus ist die Kraft gleich Null.

oder, da die Kraft  $f$  und die Masse  $m$  nicht variiert werden kann

$$fdh = mvdv,$$

wobei  $h$  abwärts zu rechnen ist. Integrieren wir von  $h = 0$ ,  $v = 0$  bis  $h$  und  $v$ , so haben wir

$$fh = \frac{1}{2}mv^2$$

$$h = \frac{m}{2f}v^2;$$

das Quadrat der Geschwindigkeit ist proportional der Fallhöhe.

Ersetzen wir ferner in der drittletzten Gleichung  $v$  durch den Wert  $\frac{dh}{dt}$ , so erhalten wir

$$fdt = mdv, \text{ oder } \frac{f}{m} = \frac{dv}{dt},$$

die Zunahme der Geschwindigkeit ist proportional der Zeit, oder die Beschleunigung ist konstant. Es sind dies die Fallgesetze von Galilei.

**19. Gleichgewicht zwischen Bewegungs- und Distanzenenergie.** Wie erwähnt, ist ein von der Zeit unabhängiges endliches Gebilde, welches nur kinetische Energie enthält, ebensowenig herstellbar, wie eines, welches nur Distanzenenergie enthält; ersteres würde sich ins unendliche entfernen, letzteres müsste von vornherein aus unendlich entfernten Massen gebildet werden. Wohl aber ist es möglich, ein Gebilde herzustellen, in welchem Distanzenenergie und kinetische so vereinigt werden, dass die vorhandenen Änderungen der Geschwindigkeit wie der Kraft sich gegenseitig kompensieren. Es geschieht das mit Hilfe einer Kreisbewegung von konstanter Geschwindigkeit.

Denken wir uns einen Weltkörper von der Masse  $M$ , welcher von einem Satelliten, dessen Masse  $m$  verschwindend klein gegen  $M$  ist, umkreist wird, so bleibt wegen des konstanten Radius der Kreisbahn  $r$  die Distanzenenergie beständig unverändert, und daher muss auch nach dem Energiegesetz die kinetische Energie der bewegten Masse, und somit auch die Geschwindigkeit unverändert bleiben. Wir können fragen, welche Beziehung zwischen den Grössen bestehen muss, damit ein solcher stationärer Zustand eintreten kann.

Die Antwort darauf erhalten wir durch einen Satz, von dem wir später die mannigfaltigste Anwendung machen werden. Wenn ein Gebilde, welches verschiedene Arten Energie enthält, im Gleichgewicht oder stationär sein soll, so muss bei einer mit den Bedingungen des Gebildes verträglichen Änderung die Summe der verlorenen und gewonnenen Energien gleich Null sein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ostwald. Sitzungsber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 1891, S. 276.

Im vorliegenden Fall haben wir die beiden Energien  $\frac{1}{2}mv^2$  und  $C - j\frac{Mm}{r}$ . Die Variation der einen Energie ist gleich der Variation der anderen zu setzen

$$mv dv = j \frac{Mm}{r^2} dr.$$

Ist nun  $T$  die Umlaufszeit, so ist  $v = \frac{2\pi r}{T}$  und  $dv = \frac{2\pi}{T} dr$ , wodurch wir haben

$$\frac{4\pi^2 m r}{T^2} dr = j \frac{Mm}{r^2} dr$$

oder

$$\frac{r^3}{T^2} = j \frac{M}{4\pi^2}.$$

Aus der Gleichung ersieht man, dass die Umlaufszeit nicht von der Masse des Satelliten, sondern nur von der des Centralkörpers abhängig ist, und dass bei verschiedenen Satelliten sich die Quadrate der Umlaufszeiten wie die Kuben der Entfernungen verhalten. Letzterer Satz, der unter entsprechenden Abänderungen auch für elliptische Bahnen gilt, ist von Kepler empirisch aufgefunden worden.

Die Bedingungen, dass der Satellit sich in einer Kreisbahn bewegt, sind erstens ein bestimmter Wert, zweitens eine bestimmte Richtung der kinetischen Energie. Denkt man sich den Satelliten aus der Unendlichkeit bis in die Entfernung  $r$  vom Centralkörper fallend, so ist die hierbei verschwundene Distanzenergie gleich

$$C - j \frac{mM}{\infty} - \left[ C - j \frac{mM}{r} \right] = j \frac{mM}{r}.$$

Die durch den Fall erlangte kinetische Energie  $K_1$  muss also den gleichen Wert haben

$$K_1 = \frac{1}{2}mv^2 = j \frac{mM}{r}.$$

Andererseits ist die kinetische Energie des kreisenden Trabanten  $K = \frac{1}{2}mv^2$ , und da  $v = \frac{2\pi r}{T}$  und  $T^2 = \frac{4\pi^2 r^3}{jM}$ , so folgt

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}j \frac{mM}{r},$$

$$\text{also: } K = \frac{1}{2}K_1.$$

Es muss also, damit Kreisbewegung stattfindet, die kinetische Energie des Satelliten halb so gross sein, wie die, welche er beim Fall aus der Unendlichkeit erwerben würde.

Die Richtung seiner Geschwindigkeit muss offenbar senkrecht zur Verbindungsgeraden beider Körper stehen.

Es kann ferner gezeigt werden, dass bei allen Werten der kinetischen Energie zwischen Null und  $j \frac{m M}{r}$  im allgemeinen elliptische Bewegung eintritt. Ist der Wert so gross, wie er beim freien Fall aus der Unendlichkeit an diesem Punkte sein würde, nämlich  $j \frac{m M}{r}$ , so ist die Bahn eine Parabel und führt wieder in die Unendlichkeit zurück. Ist endlich die kinetische Energie noch grösser als der Maximalwert der Distanzenergie, so ist die Bahn eine Hyperbel.

Die Gesamtheit der astronomischen Erscheinungen (soweit sie die Lage und Bewegung der Himmelskörper betreffen) lässt sich als eine gegenseitige Umwandlung zwischen kinetischer und Distanzenergie auffassen, und es gelten daher für diese Bewegungen die entsprechenden allgemeinen Gesetze. So ist beispielsweise die Geschwindigkeit eines Planeten bloss eine Funktion seiner Entfernung von der Sonne, indem sie durch das Gesetz von der Erhaltung der Energie geregelt ist, wonach  $\frac{1}{2} m v^2 - j \frac{m M}{r} = \text{konst.}$  sein muss. Daher hat die Geschwindigkeit des Planeten an verschiedenen Stellen seiner Bahn, an denen seine Entfernung von der Sonne die gleiche ist, notwendig gleiche Werte; sie ist am grössten, wenn die Distanzenergie am kleinsten ist, nämlich in der Sonnennähe, und am kleinsten beim grössten Wert der Distanzenergie, in der Sonnenferne. Ein näheres Eingehen auf diese Fragen liegt indessen ausserhalb des Zweckes dieses Buches.

**20. Die Oberflächenenergie.** Von den beiden möglichen Arten der Oberflächenenergie ist nur eine bekannt. Ähnlich wie bei der Distanzenergie könnte nämlich die Oberflächenenergie sowohl bei maximaler, wie bei minimaler Flächengrösse ihr Maximum haben. Im ersten Falle würde dieselbe, wenn ihr Gelegenheit zur Umwandlung in andere Energieformen gegeben wird, eine Verkleinerung der Fläche verlangen, im zweiten Falle eine Vergrösserung. Die uns bekannten Fälle der Oberflächenenergie sind solche der ersten Art; eine derartige Fläche kann sich, wenn keine Energie zugeführt wird, nur verkleinern, indem sich die Oberflächenenergie teilweise in andere Formen umwandelt, und wir schreiben somit solchen Flächen eine Spannung, eine Tendenz, kleiner zu werden, zu.

Diese Spannung ist nach der allgemeinen Gleichung, wenn  $o$  eine Fläche ist, gegeben durch

$$\frac{d E}{d o} = \gamma.$$

Die Einheit der Oberflächenspannung ist durch diese Definition festgestellt; sie beträgt  $\frac{1 \text{ Erg}}{1 \text{ Quadratcentimeter}}$ ; sie hat die Dimension  $EL^{-2}$ .

Die eben definierte Oberflächenspannung ist identisch mit der früher (I, 515) erwähnten Kapillaritätskonstanten  $\gamma$ . Da sie der Intensitätsfaktor der Oberflächenenergie ist, so muss nach dem allgemeinen Gesetz in einer Fläche, an der sich keine andere Energieart bethätigt, die Spannung überall gleich sein. Ist das nicht der Fall, so treten sofort Bewegungen ein, wie man sie sieht, wenn man auf eine reine Wasserfläche einen Tropfen Öl oder Alkohol bringt.

Die Oberflächenspannung zeigt sich bis zu sehr dünnen Schichten herab unabhängig von der Dicke der angrenzenden Flüssigkeitsmasse; daher ist die Oberflächenenergie proportional der Oberfläche. Im übrigen hängt der Wert derselben von der Natur der zusammengrenzenden Stoffe und von der Temperatur ab, indem sie mit steigender Temperatur annähernd linear abnimmt.

Ähnlich wie bei den anderen Energieformen kann auch kein Gebilde hergestellt werden, welches nur Oberflächenenergie enthielte, indem an den Grenzen der Fläche andere Energieformen (z. B. elastische oder Distanzenergie) den Sprung der Spannung kompensieren müssen. Selbst in dem Falle, wo man Flächen ohne Grenzlinien, d. h. geschlossene Flächen herstellt, ist zur Erhaltung des Zustandes ein Druck von innen, d. h. Volumenergie (s. w. u.), erforderlich.

Die ältere Kapillaritätstheorie leitet die Oberflächenspannungen aus Kräften zwischen den Molekeln der Flüssigkeiten ab. Da sowohl die Molekeln, wie die zwischen ihnen wirkenden Kräfte völlig hypothetischer Natur sind, so ist dieser Weg offenbar kein notwendiger, sondern ein willkürlicher. In der That wird es dann bei der Entwicklung notwendig, durch weitere willkürliche Annahmen diese erste Willkür unschädlich zu machen, wodurch denn freilich die Sache nicht sowohl aufgeklärt als verdunkelt wird. Nimmt man das Vorhandensein einer Oberflächenspannung mit Th. Young an, so gelangt man zu sämtlichen Ergebnissen der Kapillaritätstheorie auf kürzestem Wege, ähnlich wie man aus der Annahme der konstanten Schwerkraft zu den Fallgesetzen gelangt. Die eben durchgeführte Energiebetrachtung lehrt auch die Ursache und Beschaffenheit der Oberflächenspannung kennen.

Eine wesentliche Eigentümlichkeit der Oberflächenenergie ist die, dass bei ihrem Entstehen und Verschwinden stets Wärmeenergie daneben in Frage kommt. Vergrössert man die Oberfläche z. B. einer Seifenlamelle durch mechanische Arbeit, so verwandelt sich nicht nur diese

in Oberflächenenergie, sondern auch ein Teil der in der Flüssigkeit enthaltenen Wärme wird in Oberflächenenergie verwandelt, so dass die Masse sich abkühlt. Befindet die Masse sich in einem Raume von konstanter Temperatur, so kann die Wärme in derselben Masse ersetzt werden, als sie verschwindet, und die durch eine bestimmte Menge mechanischer Arbeit erzeugte Oberflächenenergie beträgt mehr, als das Äquivalent der mechanischen Arbeit. Der Überschuss ist aus der verbrauchten Wärme entstanden. Indessen kann durch Verschwinden dieser Oberflächenenergie doch nicht mehr mechanische Arbeit aus ihr erzeugt werden, als vorher zu ihrer Erzeugung erforderlich war, denn der Überschuss geht bei der Zusammenziehung der Oberfläche wieder in Wärme über, welche von einer gleichtemperierten Umgebung aufgenommen werden kann. Für die mechanische Beziehung bei konstanter Temperatur kommt somit diese Wärmemenge überhaupt nicht in Betracht, da die Oberflächenenergie sich bei konstanter Temperatur so verhält, als handle es sich um eine vollständige Umsetzung von Arbeit und Oberflächenenergie allein; wohl aber gewähren diese Verhältnisse ein Mittel, den Einfluss der Temperatur auf die Konstante der Oberflächenspannung zu bestimmen.

**21. Distanz- und Oberflächenenergie.** Gleichgewichtszustände zwischen der Oberflächen- und der Gravitationsenergie machen sich beim Aufsteigen schwerer Flüssigkeiten in engen Räumen geltend. Denken wir uns einen cylindrischen Körper, der von der Flüssigkeit benetzt wird, dessen Oberfläche somit als eine Flüssigkeitsoberfläche angesehen werden darf, so wird Flüssigkeit gehoben werden, und es wird Gleichgewicht bestehen, wenn die bei einer Bewegung der Flüssigkeit verbrauchte Oberflächenenergie gleich der gewonnenen Gravitationsenergie ist. Wir haben demnach für eine Bewegung der Flüssigkeit nach oben

$$-\gamma d\sigma + gdh = 0,$$

wo  $g$  das gehobene Flüssigkeitsgewicht und  $dh$  die Erhebung ist. Die verschwindende Oberfläche  $d\sigma$  ist gleich dem Produkt aus der Berührungslinie  $u$  in die Änderung der Höhe  $dh$ , woraus folgt

$$\gamma u = g;$$

das gehobene Gewicht ist gleich dem Produkt aus Oberflächenspannung und der Länge der Berührungslinie. Wie dies Ergebnis sich für den Fall der Röhren von kreisförmigem Querschnitt umgestaltet, ist bereits (I, 516) gezeigt worden.

Benetzt dagegen die Flüssigkeit den eingetauchten Körper nicht, so wird durch eine Hebung der Flüssigkeit Vergrößerung der Oberfläche bedingt. Alsdann erhält  $dh$  das entgegengesetzte Zeichen, und

es wird  $\gamma u = -g$ ; Flüssigkeit kann nicht gehoben, sondern nur unter das Niveau des eben begrenzten Teiles hinunter gedrückt werden, und das unter das Flüssigkeitsniveau gedrückte Gewicht ist gleich dem Produkt aus Oberflächenspannung und Berührungslinie.

**22. Die Volumenergie.** Für unsere Zwecke ist die wichtigste Form der Raumenergien die vom Volum abhängige, indem diese fast ausschliesslich für die Fragen der Thermodynamik und des chemischen Gleichgewichts in Betracht kommt. Ihr Kapazitätsfaktor ist das Volum, und ihre Intensität der Druck, gemäss der allgemeinen Gleichung

$$\frac{dE}{dv} = p.$$

Auch von der Volumenergie giebt es zwei Arten; eine, die mit wachsendem Volum zunimmt, und eine andere, die dabei abnimmt. Die erste wird somit, wenn Gelegenheit oder Anlass zur Energieumwandlung vorhanden ist, eine Verkleinerung des Volums bedingen, die zweite eine Vergrösserung. Die erste Art ist wenig bekannt; sie kommt bei Flüssigkeiten vor, welche ein Gefäss mit starren Wänden völlig ausfüllen und an den Wänden gut adhäreren. So kann in einem gut ausgekochten Barometer das Quecksilber viel höher als 76 cm stehen, wodurch sein oberer Teil ein grösseres Volum hat, als er beim Drucke Null einnehmen würde; beim Übergang in dieses Volum würde er Energie ausgeben oder Arbeit leisten können. Ähnliche Erscheinungen sind von Berthelot<sup>1)</sup> an Wasser, Salzlösungen, Alkohol, Äther u. s. w. beobachtet worden, indem Gefässe, die bei einer gewissen Temperatur mit einer Flüssigkeit vollständig gefüllt sind, es auch bei niederen Temperaturen bleiben; kleine Erschütterungen bedingen dann meist einen plötzlichen Übergang zu kleinerem Volum unter Entstehung einer Dampfblase, wobei die umgewandelte Energie unzweifelhaft in Wärme übergeht.

Die andere Art der Volumenergie, bei welcher der Energieinhalt mit wachsendem Volum abnimmt, ist diejenige, welche fast ausschliesslich in Betracht gezogen wird. Eine sehr einfache Form hat sie bei Gebilden, Flüssigkeiten oder festen Körpern, welche ein Gas oder einen Dampf unter konstantem Druck (bei konstanter Temperatur) abgeben; bei solchen ist die Volumenergie gegeben durch den Wert

$$E_v = C - p(v - v_0),$$

wo  $v_0$  den Anfangswert des Volums (bei Abwesenheit des gas- oder dampfförmigen Anteils) und  $C$  den Maximalwert der dem Körper unter

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 30, 232. 1850.



der Bedingung konstanten Druckes entziehbaren Volumenergie (bei vollständiger Umwandlung in Dampf oder vollständiger Abgabe des Gases) darstellt. Rechnet man nur das Volum des Gasanteiles, so kann man einfacher schreiben:

$$E_v = C - p v.$$

Die Konstante  $C$  hat für chemisch vergleichbare (molekulare) Mengen verschiedener Gase oder Dämpfe den gleichen Wert und ist der absoluten Temperatur proportional, es ist das aus der Gasgleichung bekannte Produkt  $RT$ .

Indessen ist auch hier zu beachten, dass diese Beziehung nur streng gültig wäre, wenn der das Gas oder den Dampf abgebende Körper unendlich gross wäre. Denn indem das Gas sich bildet, verbraucht es eine sehr bedeutende Energiemenge, welche in Form von Wärme der Umgebung entzogen wird, und welche das Mehrfache von der Energie beträgt, welche in Gestalt von Volumenergie  $p v$  nach aussen abgegeben wird. Die Konstanz des Druckes gilt aber nur unter der Voraussetzung, dass die Temperatur konstant bleibt, was bei einem begrenzten Körper, dem von aussen keine Wärme zugeführt wird, nicht der Fall wäre.

Dieser Fall ist somit dem der Oberflächenenergie sehr ähnlich; ein derartiges Gebilde stellt eine Maschine dar, vermöge deren die Wärme der Umgebung, welche gleiche Temperatur mit dem Körper hat, in mechanische Energie umgewandelt werden kann. Auch hier gilt, dass bei dem umgekehrten Vorgang, der Kompression des Gases und Dampfes, die Arbeit  $p v$  in den Körper übergeführt wird, wobei eine Wärmemenge austritt, welche der bei der Gasbildung eingetretenen vollkommen gleich ist, wenn beide Vorgänge bei derselben Temperatur und zwischen denselben Grenzen erfolgen. Es sind dies einzelne Fälle des allgemeinen, später zu beweisenden Satzes, dass bei isothermen Vorgängen, d. h. solchen, bei welchen die Temperatur konstant gehalten wird, niemals Wärme in andere Energieformen verwandelt wird, wenn der fragliche Körper einen Kreisprozess durchmacht, d. h. sich am Ende des Vorganges in demselben Zustande befindet, wie beim Beginn desselben.

23. **Volumenergie der Gase.** In den meisten Fällen ist der Druck eine Funktion des Volums, so dass das Produkt  $p v$  durch eine Integration  $\int p dv$  ersetzt werden muss. Der einfachste Fall, welcher gleichzeitig von grösster theoretischer Bedeutung ist, wird von einem idealen Gase dargestellt, für welches die Beziehung  $p v = RT$  gilt. Die Volumenergie  $\int p dv$  nimmt dann den Wert  $\int RT \frac{dv}{v}$  oder, da  $R$  eine Konstante ist,  $R \int T \frac{dv}{v}$  an. Bei konstanter Temperatur kann auch  $T$

vor das Integralzeichen gesetzt werden, und man erhält für die einer Gasmasse zwischen den Grenzen  $v_1$  und  $v_2$  entziehbare Volumenergie den Wert  $RT (\log \text{nat } v_2 - \log \text{nat } v_1)$ .

Indessen ist hier zu beachten, dass die innere Energie eines idealen Gases vom Volum unabhängig ist (I, 235). Die Volumenergie, welche das Gas nach aussen abgibt, muss daher demselben in anderer Gestalt zugeführt werden. Dies geschieht in Form von Wärme; das Gas kühlt sich bei der Arbeitsleistung ab und ist daher fähig, der Umgebung Wärme zu entziehen. Und zwar beträgt in diesem Falle, da die innere Energie des Gases bei jedem Volum denselben Wert hat, die Wärmemenge, welche das Gas bei konstanter Temperatur aufnimmt, genau so viel, wie die Volumenergie, welche es ausgiebt. Wir haben hier den idealen Grenzfall der schon mehrfach erwähnten Maschine zur Umwandlung von Wärme in mechanische Energie ohne Temperaturdifferenz vor uns, denn da die Zustandsänderung des Gases selbst keine Änderung seines Energieinhaltes hervorruft, sind die aus- und eintretenden Wärmemengen genau gleich den aus- oder eintretenden Mengen mechanischer Energie. Wie früher aber braucht man keinen Fehler zu befürchten, wenn man bei isothermen Vorgängen, bei denen durch die Umgebung die erforderlichen Wärmemengen abgegeben oder aufgenommen werden, auf diese gar keine Rücksicht nimmt und die dem Gase entziehbare mechanische Energie als demselben anhaftend betrachtet.

**24. Grenzbetrachtungen.** Lässt man  $v_2$  bis ins unendliche wachsen, so nimmt der Wert der dem Gase entziehbaren Volumenergie bis ins unendliche zu, und man könnte mittels einer endlichen Gasmenge unendlich viel Wärme von konstanter Temperatur in mechanische Energie verwandeln. Es ist nicht wahrscheinlich, dass ein solcher Schluss, ganz abgesehen von der praktischen Ausführbarkeit des Experiments, richtig sein kann, und es ist daher zu vermuten, dass in den Voraussetzungen sich ein Fehler befindet. Man wird diesen am ehesten in der Annahme suchen dürfen, dass man das Volum  $v_2$  bis ins unendliche hat wachsen lassen, d. h. man wird vermuten, dass schon bei einem zwar sehr grossen, aber doch endlichen Volum  $v_{\max}$  der Druck gleich Null wird, und das Gas somit dies Volum nicht mehr vergrössern kann.

Dass die Gase sich so verhalten, ist bereits von Mendelejew behauptet worden. Auch die neueren Versuche von Fuchs, van der Ven und Bohr (I, 154) sprechen alle dafür, dass mit abnehmendem Druck das Produkt  $p v$  abnimmt. Der einfachste Ausdruck für ein solches Verhalten wäre der, dass statt des aus dem Boyleschen Gesetz  $p v = k$  folgenden Wertes des Druckes  $p = \frac{k}{v}$  rechts ein um die Grösse  $c$  ver-

minderter Wert zu stehen hätte, so dass  $p = \frac{k}{v} - c$  oder  $(p + c)v = k$  zu setzen wäre. Bohr hat in der That gefunden, dass eine Formel von dieser Gestalt seine Beobachtungen darstellt. Die Grösse  $c$  hat die Bedeutung  $c = \frac{k}{v_{\max}}$ , indem bei  $v = v_{\max}$  der Druck  $p = 0$  wird. Grössere Volume als  $v_{\max}$  wären dann physisch unmöglich.

Der Schluss, dass der Druck der Gase bei einer endlichen Dichte Null wird und somit dieselben über das entsprechende Volum hinaus sich nicht ausdehnen, ist insofern von Belang, als die obere Grenze der Atmosphäre hiernach als eine endliche anzusehen ist. Man vermeidet dadurch den sonst unvermeidlichen Schluss, dass streng genommen die Atmosphäre jedes Weltkörpers sich ins unendliche erstrecken müsste.

Weiter ist zu bemerken, dass der Maximalwert der durch eine angegebene Gasmenge transformierbaren Energie keinen übermässig grossen Betrag zu haben braucht, denn wenn auch das Volum  $v_{\max}$  ein sehr bedeutendes sein mag, so wird doch diese Grösse durch den Logarithmus des Volums bestimmt, welcher gerade bei sehr grossen Werten ungemein langsam wächst.

Diese Darlegung erläutert die allgemeine Thatsache, dass die einfachen Formeln, durch welche die verschiedenen Eigenschaften der materiellen Objekte miteinander in Beziehung gesetzt werden, beim Übergang der Werte ihrer Argumente ins unendlich Grosse oder Kleine zu Widersprüchen bezüglich der Energie führen. Schon bei Gelegenheit des Gravitationsgesetzes machte sich dieser Umstand geltend. Die zur Lösung dieser Widersprüche einzuführenden Grenzwerte sind wichtige Konstanten, die für eine genaue Kenntnis der Beschaffenheit der materiellen Objekte von grösster Bedeutung sind. Insbesondere sind sie es, die unter Umständen zu einer Bestimmung der sogenannten Grösse der Molekeln führen.

**25. Volumenergie bei anderen Aggregatzuständen.** Bei Flüssigkeiten und festen Körpern ist dieselbe Art von Volumenergie vorhanden, indem eine Verkleinerung des Volums mit Aufnahme von Energie verknüpft ist. Doch ist der Zusammenhang zwischen Druck und Volum ein weit verwickelterer. Nach Ramsay und Young gilt für Flüssigkeiten in einigem Umfange die Beziehung  $p(v - b) = k$ . Substituiert man den Wert des Druckes  $p = \frac{k}{v - b}$  in den Energiewert  $\int p dv$ , so

kommt  $k \int \frac{dv}{v - b}$ , was, zwischen den Grenzen  $v_1$  und  $v_2$  integriert, ergibt  $E_v'' = k [\log \text{nat} (v_2 - b) - \log \text{nat} (v_1 - b)]$ . Lässt man

$v_1 = b$  werden, so wird der Logarithmus von  $v_1 - b$  negativ unendlich; um also das Volum auf  $b$  zu verringern, gehört unendlich viel Arbeit. Es scheint kein notwendiger Widerspruch gegen anderweit wahrscheinliche Voraussetzungen darin zu liegen, sondern nur der Ausdruck der Unmöglichkeit, das Volum einer Flüssigkeit unter eine gegebene Grenze zu bringen. Die Aufspeicherung von unendlich viel Volumenergie in der komprimierten Flüssigkeit scheitert experimentell an der Voraussetzung unendlich starker Wände, die für einen solchen Versuch erforderlich wären. Der Grenzwert  $b$  für das Volum der Flüssigkeit mag als der von der ponderablen Materie selbst eingenommene Raum angesehen werden.

**26. Zusammenhang der Volumenergie mit den anderen Formen.** Zur kinetischen Energie sind Beziehungen der Volumenergie in der Ballistik vorhanden, doch sind sie zur Betrachtung an dieser Stelle wenig geeignet. Dagegen kommen Beziehungen zur Distanzenergie vor und liefern brauchbare Beispiele für das Gleichgewicht verschiedener Energieformen.

Wir denken uns ein cylindrisches Gefäss, in welchem sich ein Kolben reibungslos bewegt. Unterhalb des letzteren befinde sich ein Körper, z. B. ein Gas, welcher Volumenergie der zweiten Art enthält. An den Grenzen desselben sei überall der (durch die Elastizität der Gefässwände bedingte) Druck vorhanden, so dass kein Sprung dieser Intensitätsgrösse in Rechnung zu bringen ist, ausser am Kolben. Setzen wir oberhalb desselben den Druck Null voraus, so wird, da bei der Zunahme des Volums die Energie abnimmt, durch den Druck eine Bewegung des Kolbens nach oben im Sinne der abnehmenden Energie, d. h. des zunehmenden Volums, bedingt werden.

Um Gleichgewicht zu erhalten, bedürfen wir einer anderen Energieart, deren Intensität an gleicher Stelle einen entgegengesetzten Sprung macht. Wir wenden dazu die Distanzenergie der Schwere an und belasten den Kolben mit Gewichten. Die Frage des Gleichgewichtes wird mittels desselben Theorems beantwortet, welches S. 25 zu ganz anderen Zwecken benutzt wurde: Bei einer Bewegung des Kolbens muss die Summe der verschwindenden und neu auftretenden Energien gleich Null sein.

Die Änderung der Volumenergie ist  $-pdv$ , die der Distanz  $fdh$ , es muss also sein

$$-pdv + fdh = 0.$$

Um aus dieser Gleichung die Bedingung des Gleichgewichtes zu ermitteln, müssen wir die Gleichung der Maschine kennen, d. h. diejenige Beziehung zwischen den beiderseits veränderlichen Grössen, welche durch die Beschaffenheit der Vorrichtung gegeben ist. Es ist dies stets die Gleichung zwischen den beiden Differentialen, die in diesem

Falle, da das Volum  $dv$  gleich dem Produkt von Querschnitt  $q$  und Kolbenhebung  $dh$  ist, die einfache Gestalt hat

$$dv = qdh.$$

Substituiert man den Wert von  $dv$  in die vorige Gleichung, so folgt als Gleichgewichtsbedingung

$$pq = f;$$

es muss, wie bekannt, die Kraft gleich dem Produkt aus Druck und Querschnitt sein. Gleichzeitig sieht man, dass man jeden Druck mit jeder Kraft kompensieren kann, wenn man den Querschnitt entsprechend wählt.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass ein Gleichgewicht nur möglich ist, wenn durch eine virtuelle Bewegung des Gebildes die eine Energieart abnimmt, während die andere zunimmt, da nur dann die Summe beider Änderungen Null sein kann. Wäre der Kolben nach unten beweglich, so würde bei einer Senkung desselben gleichzeitig die Volumenergie und die Gravitationsenergie der angehängten Gewichte abnehmen, und die Summe beider Änderungen könnte nicht Null sein; daher ist auch unter solchen Umständen ein Gleichgewicht nicht möglich.

**27. Allgemeiner Satz über das Gleichgewicht der Energien.** Man kann das Prinzip, welches dieses Gleichgewicht wie alle ähnlichen bestimmt, auch so ausdrücken, dass man sagt: Zum Gleichgewicht ist erforderlich, dass vorhandene Sprünge in der Intensität einer Art Energie durch äquivalente entgegengesetzte Sprünge der Intensität anderer Energie kompensiert werden. Die Äquivalenz der entgegengesetzten Sprünge wird aber durch die Maschinenbedingung bestimmt. Unter einer Maschine ist allgemein eine Vorrichtung zu verstehen, welche Energie von bestimmter Beschaffenheit in solche von anderer Beschaffenheit verwandelt. Durch eine solche Vorrichtung wird stets das Verhältnis eines Faktors der einen Energie zu einem Faktor der anderen Energie festgesetzt. Hierdurch wird nach dem Energieprinzip auch das Verhältnis der anderen Faktoren bestimmt, da notwendig die beiderseitigen Produkte, die Energiemengen selbst, gleich gross sein müssen. Es ist also, wenn die Maschine gegeben ist, das Verhältnis sowohl der Intensitäts- wie der Kapazitätsfaktoren beider Energien völlig bestimmt, und das so ermittelte Verhältnis der beiden Grössen ist der Faktor, mit welchem die eine zu multiplizieren ist, um sie der anderen vergleichbar zu machen oder sie auf die andere zu reduzieren, und um die Gleich-, resp. Ungleichwertigkeit beider zu erkennen.

Diese Überlegungen finden auf das obige Beispiel ihre unmittelbare Anwendung. Das Verhältnis der beiden Kapazitäten  $dv$  und  $dh$  ist gleich dem Querschnitt  $q$ ; somit muss das der entsprechenden Intensi-

täten  $p$  zu  $f$  den reziproken Wert  $\frac{1}{q}$  haben, woraus unmittelbar die frühere Gleichung  $pq = f$  als Bedingung des Gleichgewichts folgt.

**28. Mangel des Gleichgewichts.** Wenn die Gleichgewichtsbedingung nicht erfüllt ist, so muss die Maschine Energie abgeben, und zwar wird sie sich in dem Sinne bewegen, dass das grössere Energieinkrement negativ, das kleinere positiv ist. In entgegengesetztem Sinne könnte sie sich nur bewegen, wenn ihr Energie zugeführt würde; geschieht dies nicht, so ist eine solche Bewegung unmöglich. Diese Betrachtung zeigt, warum die natürlichen Phänomene eine bestimmte Richtung haben: sie gehen alle in dem Sinne vor sich, dass an Stellen unhomogener Energie die Energie von Orten höherer Intensität zu solchen übergeht, wo diese einen niederen Wert hat, wobei, wenn es sich um Energien verschiedener Art handelt, die eine Intensität mittels der Maschinenbedingung auf die andere zu reduzieren ist.

Die kinetische Energie ist von allen diejenige, welche sich am leichtesten bildet, wenn die Gleichgewichtsbedingung nicht erfüllt ist. Denn da alle Maschinen notwendig Masse besitzen, wird jede Maschine, wenn sie nur irgend eine Form der Raumenergie aufnehmen kann, entsprechende Bewegungen machen und somit kinetische Energie bilden. Ausgeschlossen hiervon sind Maschinen, welche keine Bewegungen machen, wie z. B. galvanische Elemente; in solchen Fällen entsteht bei nicht erfüllter Gleichgewichtsbedingung aus der überschüssigen Energie wohl ausnahmslos Wärme. Es ist dies einer der Gründe, welche zu der bisher unbewiesen gebliebenen Vermutung geführt haben, dass Wärme und kinetische Energie identisch seien.

**29. Neue Seite des Energieprinzipes.** Es ist bemerkenswert, dass das Prinzip von der Erhaltung der Energie sich nach den vorangegangenen Darlegungen als ein regulatives Prinzip ausweist, da es doch von vornherein nur in dem Sinne aufgestellt war, dass es bei allem Geschehen die Bilanz der verschwundenen und entstandenen Energiemengen bestimmt.

Die Ursache davon liegt in dem Umstande, dass zu dem Erhaltungssatze die Maschinenbedingung hinzutritt. Da letztere das Verhältnis zweier Energiefaktoren bestimmt, der erstere die Gleichheit der Energien selbst verlangt, so gibt es, wenn die Maschine nur einen Grad der Freiheit hat, im allgemeinen nur eine einzige Möglichkeit, beide Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen, indem man die beiden anderen Energiefaktoren so wählt, dass die beiderseitigen Produkte, die Energiemengen selbst, gleich werden. Dies ist der Fall des Gleichgewichts.

**30. Das Maximumprinzip.** Anders werden die Verhältnisse, wenn die vorhandenen Bedingungen eine Vielheit von möglichen Änderungen gestatten. Wenn ich einen erhobenen Stein loslasse, so bliebe das Energieprinzip auch erfüllt, wenn der Stein im Raume sich schwebend erhielte, ebenso wie es erfüllt bleibt, wenn er sich mit der angemessenen Beschleunigung gegen die Erde zu in Bewegung setzt.

Soviel ist zunächst klar, dass das Energieprinzip ihm keine Bewegung senkrecht oder schräg nach oben gestattet, da hierdurch seine Energie zunehmen müsste, ebensowenig kann er sich mit endlicher Geschwindigkeit horizontal in Bewegung setzen, da er dazu kinetische Energie erhalten müsste, ohne Distanzenergie zu verlieren. Dagegen könnte er ruhen bleiben oder sich schräg nach unten ebenso gut wie senkrecht nach unten bewegen und hätte nur die Bedingung zu erfüllen, dass seine kinetische Energie und somit seine Geschwindigkeit dem Verlust an Distanzenergie und somit der vertikalen Senkung entspricht. Der geometrische Ort aller Punkte, die er dabei in gleicher Zeit erreichen könnte, ist bekanntlich eine Kugel, deren Scheitel im Anfangspunkt befindlich ist; der Weg, den der Stein wirklich zurücklegt, ist also der längste von allen in gleicher Zeit möglichen und die erlangte kinetische Energie die grösste. Dies aber ist das gesuchte Kriterium: von allen möglichen Energieumwandlungen wird diejenige eintreten, welche in gegebener Zeit den grösstmöglichen Umsatz ergibt.

Dieser Satz hat analytisch die Form

$$\delta \left( \frac{\Delta E}{\Delta t} \right) = 0,$$

wo  $\Delta E$  die in der Zeit  $\Delta t$  umgewandelte Energie und  $\delta$  das Variationszeichen ist. Der Ausdruck umfasst auch die Fälle, wo  $\frac{\Delta E}{\Delta t}$  ein Minimum ist, was unter Umständen in Betracht kommt.

**31. Volum- und Oberflächenenergie.** Ein Gleichgewicht zwischen diesen Energiearten ist möglich, wenn z. B. ein Gas von einem geschlossenen Flüssigkeitshäutchen umgeben ist, wie eine Seifenblase. Zunächst ist ersichtlich, dass die Form des Häutchens eine Kugel sein muss, da sowohl der Druck des Gases wie die Spannung des Häutchens überall gleichförmig sind, und somit jeder Teil der Umhüllungsfläche jedem anderen gleich gestaltet sein muss, was nur bei der Kugel zutrifft. Um die Gleichgewichtsbedingung zu finden, setzen wir nach dem allgemeinen Prinzip die Summe der Variationen der Energie gleich Null, nämlich

$$-p dv + 2\gamma do = 0;$$

der Faktor 2 ist vor die Oberflächenspannung  $\gamma$  gesetzt, weil die Aussen-, wie die Innenfläche bei einer Volumänderung geändert wird.

Nur ist, wenn  $r$  der Radius der Kugel ist,  $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ , also  $dv = 4\pi r^2 dr$ ; die Oberfläche beträgt  $o = 4\pi r^2$ , also  $do = 8\pi r dr$ . Machen wir diese Substitutionen, so folgt

$$p = \frac{4\gamma}{r},$$

d. h. der Druck in der Seifenblase ist umgekehrt proportional dem Radius derselben.

Eine Luftblase inmitten einer Flüssigkeit wird nur den halben Druck erfahren, da nur eine Fläche vorhanden ist.

Wenn  $r = 0$  wird, so wird  $p = \infty$ ; zur ersten Bildung einer Blase wäre also ein unendlich grosser Druck erforderlich. Nun ist aber bekannt, dass in gut besetzten, luftfreien Gefässen der Druck zur Bildung einer Dampfblase zwar erheblich höher sein muss, als der Dampfdruck von einer ebenen Fläche, aber doch immer endlich bleibt. Es ist dies ein weiteres Beispiel dafür, dass wir stets auf Widersprüche geraten, wenn wir die räumlichen Veränderlichen unserer Formeln ins unbegrenzte ab-, resp. zunehmen lassen. Könnte man den Maximaldruck bestimmen, unter welchem notwendig Blasenbildung eintritt, so ergäbe sich daraus der Radius der kleinsten Blase, welche bei der Beschaffenheit der Flüssigkeit möglich ist, d. h. eine Grösse von der Ordnung der sogenannten molekularen Dimensionen.

Wird  $r = \infty$ , so wird  $p = 0$ ; eine ebene Fläche vermag durch ihre Oberflächenenergie keinen Druck auszuüben. Wird  $r$  negativ, so ändert auch  $p$  sein Zeichen; der Druck ist somit stets nach der konkaven Seite der Krümmung gerichtet.

**32. Schluss.** Die vorstehenden Darlegungen beschränken sich auf die mechanischen Erscheinungen. Die Erörterung der auf die anderen Formen bezüglichen Gestaltungen, welche die Sätze der allgemeinen Energetik annehmen, wird ihren Platz in den einzelnen nachfolgenden Teilen dieses Werkes finden, in welchen von den Beziehungen dieser einzelnen Energieformen zur chemischen Energie die Rede ist. Die Gesetze der letzteren endlich bilden den Inhalt der Lehre von der chemischen Verwandtschaft, welcher die zweite Hälfte dieses Bandes ausschliesslich gewidmet ist.



### Drittes Kapitel. Geschichte der Energetik.

1. **Vorbemerkungen.** Im vorangegangenen Kapitel habe ich versucht, in einem Umfange, welcher dem Zwecke dieses Buches angemessen erschien, die Form darzulegen, welche die wesentlichsten Thatsachen der Mechanik annehmen, wenn man von dem Energiebegriff als Grundlage ausgeht. Die nachfolgenden Teile dieses Werkes haben die gleiche Grundlage, und zum Zwecke des besseren Vertrautwerdens mit der Handhabung des Energiebegriffes ist die Erörterung der verhältnismässig einfachen Fälle, wie sie die Mechanik bietet, vorausgeschickt worden. Dabei hat sich statt des historischen Vortrages ein mehr dogmatischer als angemessen erwiesen; um aber die in hohem Masse lehrreiche Geschichte des Gegenstandes nicht zu übergehen, sei hier noch eine kurze Darstellung der wesentlichsten Entwicklungsmomente der Energetik angefügt.

2. **Anfänge.** Aus der Mechanik waren Einzelfälle des Energieprinzipes lange bekannt; das Trägheitsgesetz, der Satz von der Erhaltung der lebendigen Kraft, die Potentialfunktion sind Beispiele davon. Ja bei der Entdeckung der ersten Grundlagen der Mechanik, des Hebelsatzes und anderer Ausgangspunkte, finden wir das gleiche Prinzip in den verschiedensten Formen angewendet. Doch gab die Berücksichtigung der Reibung, der Stoss unelastischer Körper u. s. w., Anlass, das Gesetz nicht für allgemein zu halten. Dazu kam, dass man diese Grösse, welche sich gelegentlich gewisser Betrachtungen als eine Funktion mit bestimmten Eigenschaften (deren wichtigste allerdings ihre wenigstens bedingte Konstanz war) ergeben hatte, ähnlich wie eine der vielen anderen in der Mechanik möglichen und brauchbaren Funktionen ansah, ohne Anlass zu nehmen, ihr eine besondere Stellung einzuräumen.

Von der anderen Seite hatte die bestbekannte aller Energiegrössen, diejenige, die zuerst als ein einheitliches Ding und nicht als blosse Funktion ihrer Bestimmungsstücke aufgefasst worden ist, die Wärme, in dem wissenschaftlichen Anschauungskreise durch die Theorie vom Wärmestoff eine völlig materielle Gestalt gewonnen, aus der sich das Postulat ihrer Erhaltung von selbst ergab. Nachdem Rumford<sup>1)</sup> und Davy<sup>2)</sup> nachgewiesen hatten, dass es Mittel giebt, Wärme in einem Körper anzuhäufen, ohne der Umgebung Wärme zu entziehen, hielt man dies für einen Nachweis, dass Wärme erzeugt werden könne und somit notwendig nicht materieller Natur sei, zumal sich Rumford auch noch

<sup>1)</sup> Phil. trans. 1798.

<sup>2)</sup> Essay on Heat, Light etc. 1799. — Works II. London 1836.

überzeugt hatte, dass eine gegebene Wassermenge in flüssigem und gefrorenem Zustande, also mit einem erheblich verschiedenen Gehalt an Wärme, genau das gleiche Gewicht hat. Der bei den Versuchen von Rumford und Davy zur Erzeugung der Wärme erforderliche Aufwand von mechanischer Thätigkeit entging in seiner Bedeutung jenen Forschern gleichfalls nicht und veranlasste sie, das Wesen der Wärme in der „Bewegung“ zu sehen. Hierdurch verlor die Wärme in der Anschauung den besten Teil ihrer Substantialität, ja ihrer Realität, ohne dass die Beziehung zwischen der mechanischen Grösse, welche zur Erzeugung der Wärme erforderlich ist, und dem Betrage der letzteren gesucht worden wäre; selbst die Frage, ob eine derartige Beziehung existiert, und zwischen welchen Grössen, ist während fast eines halben Jahrhunderts nach diesen Versuchen nicht gestellt worden.

3. **Jul. Rob. Mayer und Joule.** Erst im Jahre 1842 und 1843 wurden diese Probleme wieder aufgenommen. Während Joule wesentlich die Frage im Auge hatte, mit welcher der vorige Paragraph schloss, und das „mechanische Äquivalent der Wärme“ mit grösster Geduld und Ausdauer zu bestimmen unternahm, ging Mayer von weiteren Gesichtspunkten aus, indem er in allen Naturerscheinungen die konstant bleibende Grösse aufsuchte, welche nur ihre Erscheinungsform, nicht aber ihren Betrag ändere.

Dass es eine solche Grösse geben müsse, ist für Mayer ausser Zweifel. Die etwas metaphysisch gefärbte Begründung dieser Überzeugung, welche er in seiner ersten Abhandlung mitteilt, ist infolge der gezwungenen Kürze derselben wohl ein wenig aprioristischer ausgefallen, als der Denkweise des Forschers entsprach. Auch bringt die etwas spätere ausführliche Behandlung des Gegenstandes<sup>1)</sup> die einzig zulässige Begründung aus der Erfahrung, und der spätere Ausspruch: „Was insbesondere die Kräftefrage anbelangt, so handelt es sich ja zunächst nicht darum, was eine „Kraft“ für ein Ding ist, sondern darum, welches ein Ding wir „Kraft“ nennen wollen“, kennzeichnet die ganze Objektivität des exakten Forschers. Nichtsdestoweniger ist es ausser Zweifel, dass Mayer nicht auf dem Wege einer stufenweisen Induktion, auf dem überhaupt nur Naheliegendes erreicht werden kann, sondern vermöge einer aus dem Einzelnen ins Allgemeine gehenden und von dort wieder in das Einzelne zurückkehrenden Geistesarbeit zu seiner Entdeckung gelangt ist.

Bemerkenswert und bisher zu wenig beachtet ist aber weiter, dass Mayer bereits in seiner ersten Abhandlung aus der Äquivalenz der verschiedenen Energien keineswegs den noch heute vielfach als unzweifel-

<sup>1)</sup> Die organ. Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel. 1845. Mechanik der Wärme, S. 13—127. Stuttgart 1867.

haft angesehenen Schluss zog, dass sie auch von gleicher formaler Beschaffenheit sein müssten, sondern gerade den entgegengesetzten als wahrscheinlicher hinstellte: „dass, um Wärme werden zu können, die Bewegung . . . aufhören müsse, Bewegung zu sein“<sup>1)</sup>. Diese Warnung vor zunächst unbeweisbaren Annahmen und die entsprechende Abneigung gegen die kinetischen Hypothesen mit ihren „unbehaglichen Schwingungen“ ist zunächst allerdings wirkungslos geblieben. Die entgegengesetzte Hypothese, dass Wärme Bewegung sei, deren dogmatischer Charakter am deutlichsten in dem Titel jener grossen Arbeit von Clausius: „Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, ihren Ausdruck fand, ist bis heute herrschend geblieben, und nur langsam bricht sich die Erkenntnis Bahn, dass der von jener Hypothese freie Teil der Thermodynamik nicht nur der exaktere, sondern auch bei weitem der fruchtbarere in Bezug auf die Aufklärung der einzelnen Erfahrungsthatfachen ist.

4. **Realität und Substantialität der Energie.** Ein anderer Punkt, in Bezug auf welchen der Gang der allgemeinen Anschauungen gleichfalls zunächst von Mayers Auffassung abgewendet blieb, um allmählich in dieselbe einzulenken, ist eine Frage, die man vielleicht am besten als die nach der Wirklichkeit der Energie bezeichnen könnte. Wollte man in etwas scholastischer Weise sich an die Wortbedeutung halten, so wäre freilich leicht zu erweisen, dass, da die Materie bestenfalls nichts als der Träger oder das Gefäss der Energie ist, und in den Verhältnissen der letzteren die Ursache alles Geschehens und somit aller Wirkung liegt, es nichts „Wirklicheres“, d. h. Wirkenderes als die Energie giebt, ja diese als das einzige „Wirkliche“ in diesem Sinne in der physischen Welt definiert werden könnte. Aber auch wenn man allgemein nach den Kennzeichen derjenigen Dinge fragt, denen man die allerdings etwas schwierig zu definierende Eigenschaft der objektiven Existenz zuzusprechen hat, so wird man als wichtigste wohl die Unabhängigkeit dieser Existenz von allen Veränderungen, die wir selbst verursachen oder auch nur beobachten, ansehen. Eine solche quantitative Unabhängigkeit von allen bekannten Veränderungen kommt nun der Materie (d. h. dem Komplex von Masse und Schwere) und der Energie zu.

So parallelisiert denn J. R. Mayer immer wieder die beiden Objekte, Materie und „Kraft“, letztere von ihm im Sinne der Energie gefasst. Diese Parallele ist ihm so wichtig, dass er mit derselben seine erste Abhandlung beginnt, und auch später kommt er immer wieder auf die Realität der „Kraft“ zurück.

<sup>1)</sup> Mech. d. Wärme, S. 10.



Weitere Untersuchungen über die allgemeinen Eigenschaften der Energie hat zunächst Rankine<sup>1)</sup> 1853 angestellt, bei welcher Gelegenheit die Begriffe der aktuellen und potentiellen Energie entstanden, über deren Wert bereits früher (S. 12) einiges bemerkt worden ist. Es ist hierbei nachzuholen, dass Rankine zwar die Unterscheidung dieser beiden Energiearten nicht auf mechanische Energie beschränkt, sondern auf alle Formen ausgedehnt wissen will; seine Definitionen sind indessen so dunkel, dass die neue Unterscheidung doch thatsächlich auf die mechanischen Energieformen beschränkt blieb, wo sie, nicht ohne unrichtigen Vorstellungen Vorschub zu leisten, sich bis auf den heutigen Tag erhalten hat. Von Rankine ist auch der Ausdruck Energetik für die allgemeine Energielehre eingeführt worden<sup>2)</sup>.

6. **Pause.** Indessen verschwanden diese allgemeinen Untersuchungen bald von der wissenschaftlichen Tagesordnung. Man hat diese Erscheinung unzweifelhaft als eine Folge der sich schnell verbreitenden mechanistischen Naturanschauung aufzufassen. Ist alle Energie nichts als mechanische, so hatte es keinen Sinn, in zunächst naturhistorisch-beschreibender Weise die Eigentümlichkeiten der verschiedenen Energieformen aufzusuchen, und sie alsdann zu klassifizieren; dieselben mussten vielmehr a priori aus mechanischen Prinzipien ableitbar sein.

Es hat fast eines halben Jahrhunderts bedurft, um diese Übereilung in der Auffassung der Energie einsehen zu lassen. Die zahlreichen Versuche, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik als eine mechanische Notwendigkeit abzuleiten, sind schon von vornherein dadurch verdächtig, dass die Mechanik von sich aus nie das Bedürfnis nach einem derartigen Satz gehabt hat, und dass er, auch nachdem er abgeleitet war, in der Mechanik keine Verwendung mehr fand. Haben schliesslich die Untersuchungen von Helmholtz<sup>3)</sup> genau festgestellt, unter welchen besonderen Bedingungen mechanische Erscheinungen eine Analogie mit thermischen zeigen, so ist doch dadurch nur erwiesen, dass für letztere ein mechanisches Analogon, nicht aber eine mechanische Analyse möglich ist. Man kann mit anderen Worten mechanische Gebilde konstruieren, in welchen bestimmte Grössen formell dasselbe Verhalten zeigen, wie die wesentlichen Eigenschaftswerte warmer Körper, man hat aber nicht die Möglichkeit des Nachweises, dass die warmen Körper so beschaffen sein müssen, wie das mechanische Modell. Es ist das eine ähnliche Erscheinung, wie die, dass man Sätze aus der Gravitationslehre und solche

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 5, 106.

<sup>2)</sup> Edinb. Phil. Journ. (2) 2. 1855.

<sup>3)</sup> Borchhardts Journ. 1884.

über die Intensität der Beleuchtung durch eine oder mehrere Lichtquellen vermöge der formalen Übereinstimmung des Gesetzes, nach welchem die Schwerkraft einerseits, die Intensität der Beleuchtung andererseits sich mit der Entfernung ändert, in einen vollkommenen Parallelismus bringen kann, ohne dass es doch jemandem einfallen wird, das Wesen der Beleuchtung in der Schwere, oder das Wesen der Schwere in der Beleuchtung zu suchen.

**7. Die Faktoren der Energie.** Als Grundlage der Energetik, wie sie sich in neuerer Zeit unabhängig von mechanischen Analogien zu entwickeln begonnen hat, ist die Erkenntnis anzusehen; dass jede Energieform sich als ein Produkt von zwei Faktoren darstellen lässt, welche beide charakteristische, von der besonderen Form der Energie unabhängige Eigenschaften haben. Der eine dieser Faktoren bestimmt die Energiemenge, welche von einem gegebenen Objekt aufgenommen werden kann und muss, wenn es von einem bestimmten Zustande in einen anderen übergeht, und mag daher der Kapazitätsfaktor genannt werden. Dem anderen der beiden Faktoren kommt die Eigenschaft zu, dass sein Wert die Möglichkeit eines Überganges der Energie von einem materiellen Objekt auf ein anderes bestimmt, dergestalt, dass kein Übergang erfolgt, wenn auf beiden Objekten der Wert dieses Faktors gleich gross geworden ist. Er soll nach dem Vorgange von G. Helm der Intensitätsfaktor<sup>1)</sup> genannt werden.

Die Geschichte dieser Erkenntnis ist in Bezug auf einzelne Fälle sehr alt; der Satz, dass in materiellen Gebilden überall gleicher Druck, gleiche Temperatur etc. herrschen muss, damit in ihnen Ruhe besteht, gehört einigermassen zu den „selbstverständlichen“, die sich infolge dieser Selbstverständlichkeit dem eindringenderen Nachdenken meist lange Zeit hindurch entziehen.

Dass aus Sätzen dieser Art aber sich Schlussfolgerungen von sehr weittragender Bedeutung ziehen lassen, hat S. Carnot<sup>2)</sup> in dem Falle der Wärme gezeigt. Seine Betrachtungen sind in der einen Richtung verfehlt, dass ihm das Energieprinzip unbekannt war, und seine Ansätze

---

<sup>1)</sup> Von Helm ist statt des Ausdruckes Kapazitätsfaktor seinerzeit die Bezeichnung Quantitätsfaktor in Vorschlag gebracht worden. Wenn ich mir gestatte, von dieser Bezeichnung abzugehen, so geschieht es, weil sie gar zu unbestimmt und vieldeutig ist, indem alle messbaren Grössen, schliesslich sogar auch die Intensitätsfaktoren, als Quantitäten zu bezeichnen sind. Dagegen scheint mir das Wort Kapazität die fragliche Grösse angemessen zu charakterisieren.

<sup>2)</sup> *Réflexion sur la puiss. mot. du feu.* 1824. Neue Ausgabe. Paris 1878. Deutsche Ausgabe: *Klassiker der exakten Wissenschaften.* No. 37. Leipzig 1892.

Verletzungen desselben enthalten. Doch konnte Clausius unter Zugrundelegung des Energieprinzipes die Ideen von Carnot so weit ausbilden und umformen, dass er zu seinem überaus fruchtbaren zweiten Hauptsatz der Thermodynamik<sup>1)</sup> gelangte, welcher im wesentlichen den Spezialfall jenes Prinzipes für die Wärmeenergie darstellt. Zu gleichen Ergebnissen gelangte etwas später W. Thomson.

Beim Ausbau dieses einzelnen Ergebnisses ist man denn lange Zeit stehen geblieben, ohne die Frage aufzuwerfen, ob ähnliche Gesetze, wie für die Wärme eines gilt, auch für andere Energieformen gültig seien. Oder man schnitt die Frage von vornherein ab, indem man die durch das Carnot-Clausius'sche Gesetz ausgedrückte Eigentümlichkeit der Wärme für eine diese auszeichnende besondere Eigenschaft erklärte. Die letztere Vorstellung ist dadurch hervorgerufen, dass in der That die Wärmeenergie bestimmte Eigentümlichkeiten, insbesondere ihre Nichtisolierbarkeit, aufweist, welche sie von den anderen Formen charakteristisch unterscheiden; indessen betreffen die Unterschiede jenes allgemeine Gesetz nicht in der Hauptsache.

Langsam brach sich indessen dennoch die Vorstellung Bahn, dass ähnliche Sätze, welche den Übergang der Energie bestimmen, für die anderen Formen derselben gelten müssen. Die Geschichte dieser Ideen ist von G. Helm<sup>2)</sup> dargelegt worden; derselbe nennt J. Thomson<sup>3)</sup> als den ersten, bei welchem Versuche zur Formulierung eines allgemeineren Satzes auftreten. Sehr deutlich wies Mach<sup>4)</sup> auf derartige Verallgemeinerungen hin.

In sehr ausgiebiger Weise hat dann J. Willard Gibbs<sup>5)</sup> diese Eigenschaft des Intensitätsfaktors benutzt, um allgemeine Gleichungen des chemischen wie physikalischen Gleichgewichts aufzustellen; auch verdankt man ihm die Aufstellung des Intensitätsbegriffs für chemische Energie, des chemischen Potentials. Indessen scheint er nirgend Anlass genommen zu haben, auf den allgemeinen Charakter dieser von ihm so vielfach verwerteten Beziehung hinzuweisen.

Weiter hat J. Popper<sup>6)</sup> in einer Schrift technischen Inhaltes einen Schritt zur verallgemeinerten Auffassung der fraglichen Beziehungen

<sup>1)</sup> Pogg. 79. 1850.

<sup>2)</sup> Die Lehre von der Energie. Leipzig. 1887. S. 63 u. ff.

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. 1861.

<sup>4)</sup> Gesch. u. Wurzel des Satzes von der Erhaltung der Arbeit. Prag 1872. S. 54.

<sup>5)</sup> Trans. Conn. Acad. 3, 108—249 und 343—524. 1874—1878. Deutsche Ausgabe: Thermodynamische Studien von J. Willard Gibbs. Leipzig 1892.

<sup>6)</sup> Die physikalischen Grundsätze der elektr. Kraftübertragung. Wien 1884, S. 9 u. ff.

gethan, indem er für verschiedene Energiearten die Faktoren aufsuchte und ihr Verhalten festzustellen unternahm.

8. Das „Intensitätsgesetz“ von Helm. In allgemeiner Form hat endlich G. Helm<sup>1)</sup> die Zerlegbarkeit jeder Energieform in zwei Faktoren und die allgemeinen Eigenschaften derselben entwickelt. Insbesondere die dem Intensitätsfaktor zukommende Eigenschaft, dass sein Wert in einem in unveränderlichem Zustande befindlichen Gebilde überall gleich sein muss, hat er in ihrer Wichtigkeit hervorgehoben und den allgemeinen Satz ausgesprochen:

Jede Energieform hat das Bestreben, von Stellen, in welchen sie in höherer Intensität vorhanden ist, zu Stellen von niederer Intensität überzugehen.

Freilich muss alsbald hinzugefügt werden, dass dies „Streben“ der Energie nicht immer von Erfolg begleitet ist. Helm bezeichnet die Energie, welche dem Streben folgen kann, als ausgelöst, er unternimmt aber nicht zu ermitteln, welches die Bedingungen der Hemmung und der Auslösung sind.

In anderer Gestalt lässt sich der Satz von Helm folgendermassen ausdrücken, wenn man beachtet, dass alles Geschehen in der natürlichen Welt auf Energieumwandlungen hinaus läuft: Damit etwas geschieht, ist es eine notwendige Bedingung, dass die Intensität der vorhandenen Energie an verschiedenen Stellen verschieden sei. Diese notwendige Bedingung des Geschehens ist aber keine zureichende. Denn wir können überall wahrnehmen, dass trotz vorhandener Intensitätsunterschiede der Energieausgleich nicht erfolgt. Es geht daraus hervor, dass der Satz nur einen Teil der wesentlichen Umstände ausdrückt, und es ist eine weitere Aufgabe der Wissenschaft, die erforderliche allgemeinere Formulierung desselben aufzusuchen. Ja, eine entsprechende Untersuchung ergibt, dass endliche Gebilde, auf welche sich der Satz bezieht, d. h. welche nur eine Art Energie enthalten, überhaupt nicht möglich sind, indem an ihren Grenzen ja notwendig Sprünge der Intensität der Energie stattfinden müssen, die nach der Voraussetzung ausgeschlossen sind. Thatsächlich ist also die Möglichkeit, dass in einem gegebenen Gebilde eine Energieintensität einen konstanten Wert hat, an die andere Möglichkeit gebunden, dass man dieses Gebilde so gegen die Umgebung abgrenzen könne, dass auch an der Grenze trotz des Sprunges der Intensität ein Ruhezustand herstellbar ist.

Dass dies im allgemeinen möglich ist, lehrt die Erfahrung; die

---

<sup>1)</sup> Die Lehre von der Energie. Leipzig 1887. S. 59 u. ff.



Bedingung, unter welcher ein solcher Ruhezustand bei vorhandenen Intensitätsunterschieden eintritt, bezeichne ich als die Kompensation der Intensitäten (vgl. S. 35).

9. Die Kompensation der Intensitäten. Wir gehen zunächst davon aus, dass das Vorhandensein von Intensitätsunterschieden nicht nur eine notwendige, sondern auch eine zureichende Bedingung des Geschehens ist, wenn nur eine einzige Art der Energie in dem betrachteten Gebilde vorhanden ist. Ein nur von linearen Kräften angegriffener Punkt bleibt in Ruhe, wenn nach keiner Richtung ein Intensitätsüberschuss, d. h. eine Resultierende vorhanden ist, das Potential der Elektrizität wird konstant, wenn alle vorhandenen elektrisch geladenen Körper den elektrostatischen Wirkungen folgen können etc., und umgekehrt erfolgen unvermeidlich entsprechende Bewegungen oder allgemein Vorgänge, wenn die fraglichen Intensitäten nicht konstant sind. Intensitätsdifferenzen in einem Gebilde, in welchem nur eine Art Energie vorhanden ist, sind somit stets ausgelöst, oder kürzer gesagt: homogene Intensitätsdifferenzen sind immer frei.

Ist dies erkannt, so liegt unmittelbar der Schluss nahe, dass das Hindernis, welches unter Umständen den Ausgleich der Intensitäten hemmt, in dem Vorhandensein anderer Energieformen liegt, deren Intensitäten gleichfalls, aber in entgegengesetztem Sinne, Unterschiede aufweisen. Eine Prüfung der typischen Fälle lehrt, dass in der That nur dort dauernde Intensitätsdifferenzen existieren können, wo mehrere Arten Energie vorhanden sind; die Möglichkeit der Kompensation ist aber weiter noch an die Bedingung geknüpft, dass eine räumliche Festlegung beider Energieformen ausführbar ist, oder dass die Energie an der Materie des Systems haftet. So ist es z. B. auf keine Weise möglich, Temperaturdifferenzen dauernd statisch zu kompensieren, weil wir kein Mittel kennen, die Wärmeenergie mit der Materie so zu verbinden, dass sie unabhängig von der Umgebung wird.

Die Kompensation der Intensitäten erfolgt in der Weise, dass gleichzeitig mit einer Differenz der einen Intensität eine entgegengesetzte Differenz der anderen an einer Stelle vorhanden ist. Das Grössenverhältnis der sich kompensierenden Intensitäten kann ein beliebiges sein; es hängt von der Art und Weise, wie sich die beiden fraglichen Energieformen ineinander umwandeln, oder von der Maschinenbedingung (S. 35) ab. Diese Umwandlung wird im allgemeinen unter räumlicher Verschiebung der materiellen Träger der Energie erfolgen, und der Zustand des Gleichgewichts wird dadurch bedingt, dass bei einer minimalen Verschiebung jener Träger die Summe der umgewandelten

Energien gleich Null, d. h. die aus der ersten Form in die zweite übergehende Energiemenge gleich der aus der zweiten in die erste übergehenden ist. Hierdurch knüpft das vervollständigte Intensitätsgesetz wieder unmittelbar an das allgemeine Energieprinzip an.

**10. Das Gesetz des Geschehens.** Wir werden somit als allgemeine Bedingung des Geschehens folgenden Satz aussprechen können:

Damit etwas geschieht, ist es notwendig und zureichend, dass nicht kompensierte Intensitätsdifferenzen der Energie vorhanden sind.

Der Satz, welchem wohl der Rang des zur Zeit allgemeinsten Naturgesetzes zuzubilligen ist, setzt naturgemäss zu seinem Verständnis die Kenntnis des Wesens und der Umwandlungsgesetze der verschiedenen Energieformen voraus, welche erst in der Folge dargelegt werden sollen. Er ist zunächst hier ausgesprochen worden, um als Führer bei den weiteren Betrachtungen über die Verhältnisse der Energie zu dienen, und wird seinen anschaulichen Inhalt erst im Laufe jener Betrachtungen gewinnen.

Was seinen Beweis anlangt, so gehört er in dieselbe Klasse wie das Energieprinzip oder der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Alle diese Ergebnisse einer möglichst verallgemeinerten Betrachtung sind Zusammenfassungen zahlreicher Einzelthatsachen, mit denen sie sich in Übereinstimmung befinden. Eine Ableitung aus anderen Sätzen ist nicht möglich, weil diese zu diesem Zweck von noch allgemeinerer Beschaffenheit sein müssten, als die abzuleitenden, während letztere doch eben den höchsten bisher erreichten Punkt der Verallgemeinerung darstellen. So ist es zwar jetzt möglich, den zweiten Hauptsatz aus dem Intensitätsgesetz abzuleiten, von dem er einen Spezialfall darstellt, nicht aber das allgemeine Intensitätsgesetz aus irgend einem anderen.

Der Wert und die Bedeutung solcher Verallgemeinerungen liegt in der Zusammenfassung der Thatsachen einerseits und in den Fingerzeigen zur Auffindung neuer andererseits. In dieser Richtung erscheint der letzt ausgesprochene Satz besonders fruchtbar. Denn er lässt überall dort, wo Intensitätsdifferenzen einer Art nachweisbar sind, auf das Vorhandensein von entgegengerichteten Intensitätsdifferenzen anderer Art schliessen und, wenn die materiellen Bedingungen bekannt sind, deren Grösse ermessen. So verlangt der Satz z. B., dass in jedem Gebilde, in welchem elektrische Ladungen von verschiedenem Potential vorhanden sind, andere Intensitätsdifferenzen die Kompensation übernehmen müssen, und ergiebt so unmittelbar beispielsweise das Vorhandensein von elastischen Drucken im Dielektrikum eines Kondensators

oder die Notwendigkeit chemischer Potentialdifferenzen im galvanischen Element.

**11. Die Kapazitätsfaktoren.** Die Intensitätsfaktoren der Energie regieren die Verteilung derselben nicht so souverän, wie man nach der vorangegangenen Darlegung vielleicht zu glauben geneigt sein könnte, denn die Intensität, welche eine gegebene Energiemenge aufweist, wenn sie an einem gegebenen materiellen Objekt erscheint, hängt von dem durch die Beschaffenheit des letzteren bedingten Kapazitätsfaktor ab, indem die Energiemenge, dividiert durch die Kapazität, die Intensität ergibt. Wenn man demnach zwei Objekte so miteinander in Beziehung bringt, dass sie in Energieaustausch treten, so wird im einfachsten Falle einer konstanten Kapazität die schliessliche Intensität  $i$  durch die Gleichung bestimmt  $i(c_1 + c_2) = i_1 c_1 + i_2 c_2$ , also  $i = \frac{i_1 c_1 + i_2 c_2}{c_1 + c_2}$ , wo  $c$  die Kapazität ist, und die Indizes 1 und 2 sich auf die beiden in Austausch tretenden Objekte beziehen.

Die Kapazitätsfaktoren zeigen eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften. Zunächst folgen viele von ihnen gleichfalls einem Erhaltungsgesetz, worauf schon Helm hingewiesen hat. So ist die Masse, der Kapazitätsfaktor der kinetischen Energie, mit dieser Eigenschaft ausgestattet, und mehrere andere Kapazitätsfaktoren, wie die Elektrizitätsmengen, die chemischen Quantitäten u. s. w. folgen demselben Gesetz. Der Kapazitätsfaktor der Wärme, die Entropie, macht indessen eine bemerkenswerte Ausnahme.

Eine andere, ebenfalls sehr wichtige Beziehung ist die, dass mehrere Kapazitätsfaktoren einander proportional sind. In einzelnen naheliegenden und wichtigen Fällen ist uns dieses Gesetz so geläufig, dass wir uns des Vorhandenseins empirischer Naturgesetze kaum bewusst sind, und erst die verallgemeinerten energetischen Betrachtungen, welche die vorhandenen Unterschiede erkennen lassen, erinnern uns daran. So ist insbesondere die durch die Kapazität für kinetische Energie bestimmte Masse für unser Bewusstsein so sehr das Mass der materiellen Substanz, dass wir z. B. die Proportionalität zwischen der Masse und der Intensität der Gravitationsenergie, dem Gewicht, „selbstverständlich“ finden. Ebenso zweifeln wir keinen Augenblick, dass die Wärmekapazität sowie die Kapazität für chemische Energie der Masse oder dem Gewicht der Objekte proportional sind, obwohl es andere Energieformen giebt, z. B. die elektrostatische und die magnetische, deren Kapazitätsfaktoren diese Eigenschaft nicht besitzen. Es handelt sich in all jenen Fällen um Erfahrungen, welche zum Teil unausgesprochen verallgemeinert

worden sind, und an deren Richtigkeit allerdings zum Zweifel meist kein Grund vorliegt, wenn auch speziell auf den Zweck gerichtete Untersuchungen nicht angestellt worden sind.

**12. Stöchiometrische Beziehungen der Kapazitätsgrössen.** Schliesslich soll erwähnt werden, was zuerst von Le Chatelier angedeutet und dann von W. Meyerhoffer<sup>1)</sup> lebhaft betont worden ist, dass mehrere Kapazitätsfaktoren für chemisch vergleichbare Mengen verschiedener Stoffe gleich gross werden. So ist die Grösse  $R$  der Gasgleichung  $pV = RT$  für molekulare Mengen, die Wärmekapazität für Atomgewichte, die elektrochemische Kapazität für äquivalente Mengen gleich gross. Indessen zeigen bereits diese drei Beispiele, dass die verglichenen Mengen von Fall zu Fall nicht proportional sind, denn die Grösse  $R$ , die Wärmekapazität und die elektrochemische Kapazität sind folgeweise dem Molekulargewicht, dem Atomgewicht und dem elektrochemischen Äquivalentgewicht proportional, die im allgemeinen an verschiedenen Stoffen nicht in gleichem Verhältnis stehen. Auch zeigen andere Kapazitäten, wie z. B. die Masse, die Beziehung nicht, so dass der Satz durchaus nicht allgemein ist.

Die hier nur andeutungsweise gegebenen Beziehungen werden späterhin in den einzelnen Kapiteln eine eingehende Erörterung erfahren; hier handelte es sich zunächst darum, auf ihr Vorhandensein hinzudeuten, um die Gesichtspunkte für die späteren Betrachtungen festzustellen.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. ph. Ch. 7, 544. 1891.

# Erster Teil.

## Chemische Energie.

---

### Erstes Buch.

### Thermochemie.

---

#### Erstes Kapitel. Allgemeines zur Thermochemie.

1. **Innere Energie.** Um den Zustand eines Körpers in irgend einer Weise zu ändern, haben wir kein anderes Mittel, als ihm Energie in entsprechender Form zu- oder abzuführen. So können wir seine Temperatur nur mittels Wärmeenergie, seine Lage oder Bewegung mittels mechanischer, seine Helligkeit mittels strahlender Energie ändern. Hierdurch gelangen wir zu der Erkenntnis, dass das, was wir den Zustand des Körpers nennen, durch nichts anderes als die Menge und Beschaffenheit der in ihm befindlichen Energie bestimmt ist, und ziehen daraus unmittelbar den Schluss, dass, wenn der Körper, nachdem er irgendwelche Änderungen erfahren hat, wieder in seinen früheren Zustand zurückgebracht worden ist, er auch wieder die frühere Energie nach Art und Menge enthält.

Für diejenigen Energiearten, deren Betrag wir durch räumlich-zeitliche Messungen ermitteln können, die mechanischen Energien, ist dieser Satz in der Definition vorausgesetzt. Wenn wir die Bewegungsenergie bestimmen wollen, welche ein mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegter Körper enthält, so denken wir ihn in den Zustand zurückgebracht, in welchem er die Geschwindigkeit Null besitzt, und zweifeln keinen Augenblick, dass die Energiemenge, welche wir ihm dabei entziehen müssen, genau gleich der ist, welche er vorher aufgenommen hatte, als er vom Ruhezustande in den mit der Geschwindigkeit  $v$  überging.

Aber auch für die anderen Energiearten muss der Satz gelten. Denn der Zustand und die Eigenschaften des Körpers sind nichts als

die Modalitäten, unter denen sich die in ihm enthaltene Energie befindet und bethätigt. Bringen wir ihn daher aus einem gegebenen Zustand durch beliebige Änderungen wieder in einen gleichen Zustand mit gleichen Eigenschaften zurück, so liegt in dieser Voraussetzung bereits die, dass alle Energie, die er enthält, nach Art und Menge die gleiche ist, da er eben sonst nicht die gleichen Eigenschaften haben könnte.

Denken wir uns nun von der gesamten Energie, welche ein Körper besitzt, den Anteil entfernt, welcher entfernbar ist, denken wir ihn also in Ruhe, unelektrisch und von gleichem Druck und gleicher Temperatur wie die Umgebung, so wird er noch eine bedeutende Energiemenge enthalten, welche unter den gegebenen Umständen ihm nicht entzogen werden kann. Diesen Betrag nennen wir seine **innere Energie**.

**2. Chemische Vorgänge.** Ist ein Körper oder eine Anzahl verschiedener Körper von der Beschaffenheit, dass sie sich chemisch umwandeln können, wie z. B. ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff in Wasser, so können wir einen zweiten Zustand des Körpers herstellen, in welchem er eine andere innere Energie besitzt, als im ersten. Beim Übergange aus dem ersten Zustande in den zweiten, den wir uns unter ganz gleichen äusseren Bedingungen bestehend denken, tritt eine bestimmte Menge Energie aus dem Körper heraus oder in ihn hinein; im ersteren Falle können wir diese Energie je nach den Umständen als mechanische, elektrische, strahlende Energie oder Wärme erhalten.

Von diesen Übergängen erfolgt am leichtesten und häufigsten der in Wärme. Während es nötig ist, besondere Massnahmen zu treffen, um bei der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff die austretende Energie als mechanische oder elektrische zu erhalten, ist nur erforderlich, durch Vermeidung dieser Massnahmen die Entstehung dieser Formen unmöglich zu machen, um ohne Mühe den ganzen Betrag des Energieunterschiedes in Gestalt von Wärme abführen zu können. Dies ist stets der Fall, wenn man die fraglichen Vorgänge ohne weitere Massnahmen als die zur möglichst vollständigen Sammlung der entwickelten Wärme erforderlichen vor sich gehen lässt. Infolgedessen ist die Umwandlung in Wärme bei weitem das handlichste Mittel, um die durch chemische Vorgänge bedingten Änderungen der inneren Energie der Körper zu ermitteln, und es hat sich hiernach ein besonderer Wissenszweig ausgebildet, welcher den Namen **Thermochemie** führt.

**3. Eigenschaften der chemischen Energie.** Die Bedeutung der Thermochemie liegt darin, dass sie uns die Kenntnis der chemischen Energien vermittelt. Letztere spielen eine ausserordentlich wichtige

Rolle im gesamten Energiehaushalt der Natur, und zwar aus zwei Gründen. Einmal ist die chemische Energie eine ausgezeichnete Dauerform der Energie; ein Stück Kohle oder Schwefel kann viele Jahrtausende in der Erde liegen, ohne dass die Energie, die es bei seiner Verbrennung liefert, sich irgend verminderte. Infolgedessen ist es möglich, dass die menschliche Tätigkeit gegenwärtig von den Energiebeträgen zehrt, welche vor sehr langer Zeit durch die Tätigkeit der Pflanzen aus der strahlenden Energie der Sonne in chemische umgewandelt worden sind, und als solche frei von erheblicher Zerstreuung sich durch die Zeit erhalten haben. Zweitens aber ist die chemische Energie eine der konzentriertesten Formen der Energie. Die Verbrennungswärme eines Gramms Wasserstoff würde, wenn man sie vollständig in mechanische Arbeit verwandelt denkt, genügen, um 14000 Kilogramm ein Meter hoch zu heben. Es giebt keine andere Energieform, welche diese beiden Eigenschaften der bequemen Aufbewahrung und der grossen Anhäufung in kleinem Raum und kleiner Masse, wodurch ein bequemer Transport ermöglicht wird, auch nur annähernd in diesem Masse vereinigte, wie die chemische Energie. So sehen wir, dass, wenn es sich um einen weit und unabhängig transportierbaren Vorrat von Energie handelt, wie z. B. auf Dampfschiffen, man gar keine andere Möglichkeit hat, als chemische Energie in Form von Kohlen mitzunehmen, und die Kohlenstationen im Weltmeere haben keine andere Bedeutung, als dass sie Vorratskammern von Energie sind.

Dieselbe Eigentümlichkeit machten sich sämtliche Organismen zu gute, welche ihren gesamten Energiebedarf aus chemischen Quellen bestreiten, und deren bewunderungswürdige Organisation ganz wesentlich auf die Eigentümlichkeiten dieser Energieart begründet ist.

4. **Ältere Geschichte.** So sehen wir denn auch in den ersten Stadien der Thermochemie die technischen und physiologischen Fragen anregend und für den Inhalt der Forschung massgebend auftreten. Schon bei Robert Boyle finden sich die Anfänge quantitativer thermochemischer Messungen, und in der grossen Arbeit von Lavoisier und Laplace <sup>1)</sup> über die Eigenschaften der Wärme werden neben Verbrennungswärmen Versuche, die von tierischen Organismen produzierten Wärmemengen zu messen, mitgeteilt. Hieran schliessen sich einerseits die Studien von Crawford (1779) und die viel späteren von Dulong <sup>2)</sup> und Despretz <sup>3)</sup> über die Wärmeökonomie des Tierkörpers, andererseits die Versuche von

<sup>1)</sup> Oeuvres de Lavoisier, II. 283. (Gesamtausgabe 1862.)

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 1, 440, 1841. (der Akademie vorgelegt 1822).

<sup>3)</sup> A. ch. ph. 26, 337. 1824.

Davy<sup>1)</sup> und Rumford<sup>2)</sup> zur Bestimmung von Heizwirkungen gasförmiger, flüssiger und fester Brennmaterialien. An beide Reihen von Forschungen knüpften sich alsbald Fragen prinzipieller Natur, die darauf hinausliefen, ob man die Verbrennungswärme zusammengesetzter Stoffe aus der ihrer Bestandteile additiv berechnen könne. Die Thatsache, dass diese Rechnungsweise lange unbeanstandet gehandhabt wurde, bevor man, durch Widersprüche bewogen, die erwähnte Frage überhaupt aufwarf, und dass dann noch lange Verhandlungen für und wider geführt wurden, illustriert in sprechender Weise die Unsicherheit in der Beurteilung thermischer Probleme, welche vor Begründung der mechanischen Wärmetheorie herrschend war.

Von den älteren theoretischen Vorstellungen ist nur ein Satz richtig, welcher von Lavoisier und Laplace<sup>3)</sup> in ihrer grossen Arbeit über die Wärme aufgestellt worden war, der Satz, dass zur Zerlegung einer Verbindung in ihre Bestandteile ebensoviel Wärme verbraucht, als bei ihrer Bildung entwickelt wird. Doch geben die Autoren ihren Satz nicht als Erfahrungsthatfache, sondern als an und für sich einleuchtendes Prinzip, wie sie denn auch keine empirischen Beweise für ihn beibringen. Andere Annahmen jedoch, welche in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts gang und gäbe waren, wie z. B. das sogenannte Weltersehe Gesetz, dass die verschiedenen Mengen verbrennlicher Stoffe, welche gleichviel Sauerstoff verbrauchen, auch gleichviel Wärme geben, sind weit von der Wahrheit entfernt.

So haben denn auch die Versuche von Dulong, die erst nach seinem Tode veröffentlicht wurden<sup>4)</sup>, und die von Despretz<sup>5)</sup> keinen Fortschritt bedingt, der zu einer wissenschaftlichen Thermochemie geführt hätte. Dies war erst den grundlegenden Arbeiten von Hess vorbehalten.

5. Die Begründung der Thermochemie durch G. H. Hess. Es ist bemerkenswert, dass ein wesentlicher und grundlegender Satz der Thermochemie, welcher die Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf chemische Erscheinungen darstellt, gefunden worden ist, bevor noch eine Kenntniss dieses Gesetzes existierte. Im Jahre 1840 sprach G. H. Hess<sup>6)</sup> aus, dass die einem chemischen Vorgang entsprechende Wärmeentwicklung stets dieselbe sei, ob der

<sup>1)</sup> Gilb. 44, 1. 1813.

<sup>2)</sup> Gilb. 56, 150. 1817.

<sup>3)</sup> Oeuv. de Lav. II, 287.

<sup>4)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. 37, 180. 1828.

<sup>6)</sup> Pogg. 50, 385. 1840. — Gesamtausgabe: Klassiker d. exakt. Wiss. Nr. 9.

Leipzig 1890.



Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen, beliebig getrennten Abteilungen verlaufe. Dieses Prinzip der „Konstanz der Wärmesummen“ löste vollständig alle Schwierigkeiten, welche sich in Bezug auf die Berechnung von chemischen Wärmewirkungen gezeigt hatten, und ermöglichte, in einfacher Weise solche Wirkungen zu berechnen, welche der unmittelbaren Messung nicht zugänglich sind. Was insbesondere die Verbrennungswärme zusammengesetzter Stoffe anlangt, so erkannte Hess alsbald, dass sie im allgemeinen kleiner sein musste, als die der Elemente, und zwar um so viel, als Wärme beim Verbindungsvorgang ausgetreten war.

Hess hat seinen Satz nicht als an und für sich evidenten Prinzip aufgestellt, sondern als eine Erweiterung beobachteter Thatsachen. Indem er einen zusammengesetzten Vorgang auf verschiedene Weise in Teilvorgänge zerlegte und die den letzteren entsprechenden Wärmemengen einzeln mass, stellte er zunächst erfahrungsmässig fest, dass jedesmal die Summe aller Wärmemengen dieselbe Zahl ergab. Ich setze seine erste Tabelle als historisches Dokument von nicht geringer Bedeutung hierher; sie bezieht sich auf die Bildung des Ammoniumsulfats in wässriger Lösung. Die Schwefelsäure wurde in verschiedenen Konzentrationen benutzt, das Ammoniak verdünnt.

| Schwefelsäure mit Wasser              |       | Ammoniak | Summa |
|---------------------------------------|-------|----------|-------|
| $\text{H}^2\text{O}\cdot\text{SO}^3$  | —     | 595.8    | 595.8 |
| $2\text{H}^2\text{O}\cdot\text{SO}^3$ | 77.8  | 518.9    | 596.7 |
| $3\text{H}^2\text{O}\cdot\text{SO}^3$ | 116.7 | 480.5    | 597.2 |
| $6\text{H}^2\text{O}\cdot\text{SO}^3$ | 155.6 | 446.2    | 601.8 |

Ähnliche Versuche mit Kali, Natron und Kalk, wie mit Salzsäure gaben entsprechende Resultate.

**6. Anwendungen des Satzes von der Konstanz der Wärmesummen.**  
Die Bedeutung des Satzes von der Konstanz der Wärmesummen für die thermochemische Methodik ist von Hess vollständig erkannt worden. Er zeigte, wie durch ihn Wärmewirkungen sich berechnen lassen, deren unmittelbare experimentelle Feststellung schwierig oder gar nicht ausführbar ist. Zu dem Zweck ist es nur erforderlich, den fraglichen Vorgang als Teil oder Summe anderer Vorgänge aufzufassen, welche thermochemisch messbar sind. So berechnete er aus den Zahlen von Dulong die Verbrennungswärme der Kohle zu Kohlenoxyd, indem er von der Verbrennungswärme der Kohle zu Kohlensäure die des Kohlenoxyds zu Kohlensäure abzog<sup>1)</sup>, denn die Wärmesumme muss dieselbe

<sup>1)</sup> Dass er dabei die von Dulong gemachte unklare Angabe „1 Liter Kohlendampf“ falsch verstanden hat, kommt hier nicht in Betracht.

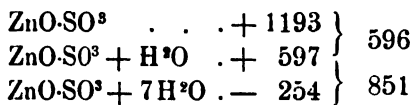
sein, ob die Kohle unmittelbar zu Kohlensäure verbrennt, oder erst zu Kohlenoxyd und dieses zu Kohlensäure.

Aber nicht nur auf die Bestimmungen anderer wendete Hess seinen Satz an. Wichtiger ist, dass er mit Hilfe des Satzes Versuchsanordnungen erfand, durch welche zahlreiche, bis dahin für thermochemische Messungen unzugängliche Reaktionen gemessen wurden. Er stellte zuerst als nächste Aufgabe der Thermochemie die Forderung auf, die thermische Charakteristik der chemischen Verbindungen festzustellen. Es soll ermittelt werden, welche Wärmemengen folgeweise beim Aufbau der Elemente zur Verbindung frei werden, um durch Summierung derselben die gesamte Bildungswärme des Stoffes festzustellen. An der Ausführung dieser Aufgabe arbeitet die Thermochemie nach Hess' Vorgang bis heute. Die Methoden sind mannigfaltiger und genauer geworden; der Inhalt des Problems ist seit Hess derselbe geblieben.

Hess hat sich nicht begnügt, die Forderung aufzustellen, sondern er hat an einer Reihe von Beispielen gezeigt, wie sie zu erfüllen ist. Um z. B. die Bildungswärme des Zinkvitriols zu bestimmen, ging er von Dulong's Messung aus, welche für die Verbrennung des Zinks in Sauerstoff 5291 Wärmeeinheiten (bezogen auf 1 Gramm Sauerstoff) ergab. Die Auflösung von Zinkoxyd in Schwefelsäure giebt 1609 Einheiten.

Um andererseits die Bildungswärme der Schwefelsäure festzustellen, verbrannte er im Sauerstoffstrom ein Gemenge von Schwefel mit viel Bleioxyd; dabei entstand Bleisulfat, und es wurden 10405 Wärmeeinheiten entwickelt. Bleioxyd giebt mit Schwefelsäure 1455 Wärmeeinheiten, und die Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser entwickelt 2566. Zieht man diese Zahlen von 10405 ab, so bleibt die Wärmemenge nach, welche bei der Verbindung von Schwefel mit drei Atomen Sauerstoff frei wird, 6384 Einheiten. Zieht man dagegen nur die Neutralisationswärme des Bleisulfats ab, so bleiben 8950 Einheiten für die Bildung von wässriger Schwefelsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser.

Endlich muss die Bildungswärme des Zinksulfats auf den festen Zustand bezogen werden. Zu diesem Zwecke ermittelte Hess die folgenden Lösungswärmen:



Daraus ergibt sich folgende „thermische Charakteristik“ des Zinkvitriols:

|                                                                                                             |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Oxydation des Zinks, $\text{Zn} + \text{O}$ . . . . .                                                       | 5291   |
| Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, $\text{S} + 3\text{O}$ . .                                         | 6384   |
| Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure in Wasser .                                                        | 2566   |
| Verbindung des Zinkoxyds mit Schwefelsäure . . . .                                                          | 1609   |
| Ausscheidung des wasserfreien Zinksulfats . . . . .                                                         | — 1193 |
| Verbindung mit Wasser $\text{ZnO} \cdot \text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ . . . . .                         | 596    |
| Weitere Verbindung mit Wasser $\text{ZnO} \cdot \text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} + 6\text{H}^2\text{O}$ | 851    |
| Summa                                                                                                       | 16104  |

Um die erhaltenen Werte zum Teil zu kontrollieren, löste Hess Zink in verdünnter Schwefelsäure. Man kann den Vorgang dabei so auffassen, dass Wasser zerlegt, Zinkoxyd gebildet und dies in Schwefelsäure gelöst wird. Demgemäss muss die Wärmeentwicklung gleich der Oxydationswärme des Zinks plus der Auflösungswärme des Zinkoxyds in Schwefelsäure minus der Bildungswärme des Wassers sein. Nun sind die fraglichen Zahlen der Reihe nach 5291, 1609 und 4350, und sie ergeben für die Auflösungswärme des Zinks 2550, während Hess durch direkte Versuche 2529 Wärmeeinheiten fand.

Wir sehen in diesen genialen Arbeiten die ganze Entwicklung der gegenwärtigen Thermochemie vorgebildet, und die spätere Forschung hat nichts zu thun gehabt, als das hier gegebene Programm auszuführen. Um so merkwürdiger ist, dass Hess' Verdienste um die Thermochemie von der gegenwärtigen Generation gänzlich vergessen waren. Man fand gelegentlich seinen Namen bei dieser und jener numerischen Angabe, seine Bedeutung aber für die Thermochemie, als deren eigentlicher Begründer er nach dem oben dargelegten unbedingt angesehen werden muss, wurde nirgend in sachgemässer Weise dargelegt. Es wiederholt sich an ihm das Schicksal J. B. Richters, dessen Bedeutung für die Stöchiometrie lange Zeit übersehen wurde; Hess selbst hat demselben seinerzeit<sup>1)</sup> die gebührende Stellung angewiesen, indem er die durch Berzelius verschuldete Verwechslung mit Wenzel zurechtstellte. Es wurde wiederum nötig, dass demjenigen, der einem falsch beurteilten und ungenügend gekannten Forscher verspätete Gerechtigkeit hat widerfahren lassen, derselbe Liebesdienst erwiesen wurde<sup>2)</sup>.

**7. Hess' weitere thermochemische Arbeiten.** Neben der grundlegenden Aufstellung des Satzes von den konstanten Wärmesummen enthalten die Abhandlungen des Begründers der Thermochemie weitere

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 24, 420. 1841.

<sup>2)</sup> Nachdem dies in der ersten Auflage 1886 geschrieben war, ist allerdings die Bedeutung von Hess' Arbeiten zu allgemeiner Anerkennung gelangt.

Sätze von ungleichem Wert. Seine allerersten Mitteilungen<sup>1)</sup> bringen die Ankündigung einer Entdeckung, dass die Wärmeentwicklungen vergleichbarer chemischer Vorgänge unter sich in einfachen Verhältnissen stehen sollen; Versuche mit Schwefelsäure und Wasser dienen dazu, diesen Satz zu stützen. Derselbe hat sich in der Folge nicht bewährt, wenn auch wieder in neuerer Zeit von dem namhaftesten Forscher in der Thermochemie auf das gelegentliche Stattfinden derartiger Beziehungen hingewiesen wurde; eine allgemeine Thatsache aber, wie Hess auf Grundlage ungenügenden Erfahrungsmaterials angenommen hatte, liegt sicher nicht vor. Auch verschwand die Idee sehr bald sowohl bei Hess, wie bei seinen unmittelbaren Nachfolgern.

Von weit grösserer Bedeutung, wenn auch nicht von vollkommen allgemeiner ist ein zweiter Satz, den Hess aufstellte, der von der Thermoneutralität<sup>2)</sup>. Derselbe besagt, dass bei der Wechselwirkung neutraler Salze unter Austausch der Säuren und Basen die gesamte Wärmetönung gleich Null sei, und hat rein empirischen Charakter. Der Satz ist von ziemlich grosser Allgemeinheit, doch sind Ausnahmen vorhanden, welche beweisen, dass noch wesentliche Momente individueller Art bei den Erscheinungen mitwirken. Auch hatte Hess schon erkannt, dass die Vergleichbarkeit der Zustände der Salze eine notwendige Bedingung für die Geltung seines Satzes ist; ist diese nicht vorhanden, so treten die entsprechenden Vorgänge aus dem Gebiete der Thermoneutralität heraus. Später wird sich Gelegenheit finden, Inhalt und Bedeutung des Satzes von der Thermoneutralität eingehender zu prüfen.

Die Ursache dieses Verhaltens suchte Hess darin, dass nach seinen Versuchen dieselbe Säure mit verschiedenen Basen gleiche Wärmemengen entwickelt. Der Satz ist in seiner Allgemeinheit falsch; er gilt aber für solche Basen, die sich in ihrem chemischen Verhalten nahe stehen, wie die Alkalien und alkalischen Erden.

8. **Gleichzeitige Forscher.** Nahezu gleichzeitig mit den ersten Mitteilungen von Hess sind die ältesten Arbeiten von Th. Andrews veröffentlicht worden, welche sich zum grossen Teil auf die Salzbildung aus Säuren und Basen beziehen. An Bedeutung stehen sie jenen Forschungen nach. Zuerst in methodischer Hinsicht; während Hess die Rechnung mit Wärmemengen, die durch eine bestimmte Einheit ausgedrückt und auf chemisch äquivalente Mengen bezogen sind, mit Sicherheit handhabt, giebt Andrews

---

<sup>1)</sup> L. A. 31, 79. 1839.

<sup>2)</sup> Pogg. 52, 79. 1842. Gesamtausgabe S. 29.

seine älteren Daten nur in Form von unmittelbar abgelesenen Temperaturänderungen. Sodann findet sich bei Andrews nicht die Weite der Gesichtspunkte und die Mannigfaltigkeit der Hilfsmittel, welche die Arbeiten des Petersburger Chemikers auszeichnen. Der leitende Gedanke bei Andrews Forschungen ist, dass analogen Reaktionen häufig gleiche Wärmeentwicklungen entsprechen. So stellt er im Gegensatz zu Hess den Satz auf, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation nur von der Natur der Basen, nicht von der der Säuren abhängt<sup>1)</sup>, ferner, dass bei der Verdrängung einer Basis durch eine andere aus einem Salze die Natur der Säure dieses Salzes ohne Einfluss auf die Wärmewirkung sei<sup>2)</sup>. Dass beide Erscheinungen (die indessen nicht ohne zahlreiche Ausnahmen sind) sich gegenseitig bedingen, ist Andrews bekannt.

Derselben Ideenrichtung gehören die Bestimmungen der Wärmewirkungen bei der Verdrängung eines Metalls aus seinen Salzen durch ein anderes an<sup>3)</sup>, wobei sich wiederum eine (annähernde) Unabhängigkeit von der Natur der Säure ergab. Ferner fand er (was aus dem Satze von Hess unmittelbar folgt), dass, wenn ein Metall C einmal von einem Metall A verdrängt wird, und ein andermal von einem Metalle B, welches seinerseits wieder durch C ausgeschieden wird, die Wärmewirkung der ersten Reaktion gleich der Summe der beiden anderen ist.

Eine spätere Arbeit<sup>4)</sup> bringt eine Reihe von Verbrennungswärmen von einfachen und zusammengesetzten Stoffen im Sauerstoff wie im Chlor von bemerkenswerter Genauigkeit. Die Resultate werden weiter unten in der speziellen Thermochemie ihre Stelle finden.

Etwas später und beeinflusst durch die Arbeiten von Hess und Andrews erschienen die thermochemischen Untersuchungen von Graham<sup>5)</sup>. Unähnlich den anderen Arbeiten dieses bedeutenden Forschers bedingen diese keinen Fortschritt von Belang. Es sind zahlreiche Messungen über die Lösungswärme von Salzen, sowohl in reinem Wasser wie in Salzlösungen. Es wird allgemein festgestellt, dass der Wärmeverbrauch beim Auflösen um so geringer ist, je konzentrierter die resultierende Lösung ausfällt. Der Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme wird gleichfalls experimentell ermittelt. Doch stehen diese Thatsachen ohne inneren Zusammenhang da und sind nicht zu Schlussfolgerungen allgemeiner Art benutzt. Auch sind die Angaben nicht in vergleichbarem Wärmemass gegeben.

<sup>1)</sup> Pogg. 54, 208. 1841; ib. 59, 428. 1845.    <sup>2)</sup> Pogg. 66, 31. 1845.

<sup>3)</sup> L. A. 58, 185. 1848 aus Inst. 16, 208; Pogg. 81, 73 aus Phil. trans. 1848.

<sup>4)</sup> Pogg. 75, 27. 1848 aus Phil. Mag. (3) 32, 321.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 8, 151. 1843 und ib. 13, 188. 1845.

Noch weit geringer ist die Bedeutung einiger Versuche von Abria<sup>1)</sup>, Chodnew<sup>2)</sup> und Grassi<sup>3)</sup>, durch welche der Wissenschaft mehr falsche als richtige Daten zugeführt worden sind, ohne dass allgemeine Fortschritte irgend welcher Art zu verzeichnen wären.

9. Favre und Silbermann. Von grösserer Bedeutung als die vor- genannten Arbeiten sind die thermochemischen Untersuchungen von Favre und Silbermann<sup>4)</sup>, die von ersterem noch lange Zeit fortgeführt wurden. Diese Forschungen imponieren durch den grossen Umfang, in welchem sie angelegt worden sind, sowie durch die bis dahin ungekannte Ausdehnung der experimentellen Hilfsmittel und Sorgfalt ihrer Benutzung. In dieser Beziehung ist durch die genannten Forscher ein Fortschritt bewirkt worden; das Kalorimeter für Verbrennungsvorgänge hat durch sie eine Gestalt erhalten, welche von den späteren Thermochemikern meist ohne grosse Veränderungen beibehalten worden ist. Das geschickt erfundene Quecksilberkalorimeter für Reaktionen auf nassem Wege hat sich dagegen als ein trüglisches Instrument erwiesen; zahlreiche mit demselben gewonnene Zahlen haben nachträglich erhebliche Berichtigung erfahren.

Was die allgemeinen und theoretischen Fortschritte anlangt, so steht die Interpretation der Versuche nicht ganz auf gleicher Höhe mit ihrer technischen Ausführung. In der Handhabung des von Hess gefundenen Gesetzes der konstanten Wärmesummen, das die Autoren kennen und anwenden, zeigen sie nicht die Sicherheit, welche zur Ausnutzung ihrer Zahlen erforderlich war, wie denn das durch Mayer, Joule und Helmholtz angebahnte Verständnis der quantitativen Wärmephänomene sich nur sehr langsam in Frankreich verbreitete<sup>5)</sup>. So bleiben ihnen manche Thatsachen, so z. B. die schon von Dulong bestimmte grössere Verbrennungswärme der Kohle im Stickoxydul gegenüber der im Sauerstoff, die grössere Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs gegenüber der seiner Elemente, unklar.

Indessen ist die Anzahl und Bedeutung der von Favre und Silbermann zu Tage geförderten Thatsachen immerhin gross genug, um ihnen einen ehrenvollen Platz in der Geschichte der Thermochemie zu sichern. Sie erkannten die Verschiedenheiten der Verbrennungswärme beim Schwefel

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 12, 167. 1844.    <sup>2)</sup> J. pr. Ch. 28, 116. 1843.

<sup>3)</sup> Journ. de pharm. 8, 170. 1845.

<sup>4)</sup> C. r. 18; 20; 21; 22; 23; 24; 26, 27; 28; 29; zusammengefasst in A. ch. ph. (3) 34, 357; 36, 1; 37, 406, 1852—1853.

<sup>5)</sup> Erst 1852, also zehn Jahre nach der Veröffentlichung, nahm die Redaktion der Ann. de chim. et de phys. Notiz von den Arbeiten Mayers und Joules.

und Kohlenstoff, die von den allotropen Modifikationen dieser Elemente abhängen, sie konstatierten, dass die Trennung des Sauerstoffs und Stickstoffs im Stickoxydul Wärme hervorbringen muss, ebenso die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff. Sie stellten also zuerst mit Sicherheit fest, dass es Verbindungen giebt, die mit Wärmeverbrauch, und Zersetzungen, welche mit Wärmeentwicklung verbunden sind, während man bis dahin als selbstverständlich angenommen hatte, dass nur das Umgekehrte vorkomme.

In Bezug auf das Hesssche Gesetz der Thermoneutralität fanden sie die richtige Erklärung. Weder die Annahme von Hess, dass die Neutralisationswärme nur von der Säure, nicht von der Basis abhängig sei, noch die entgegengesetzte von Andrews, dass die Basis allein die Wärmeentwicklung bestimme, ist zur Geltung des Neutralitätssatzes erforderlich. Was konstant sein muss, sind die Unterschiede der Neutralisationswärmen je zweier Basen mit beliebigen Säuren und je zweier Säuren mit beliebigen Basen. Die Neutralisationswärmen ordnen sich also, wie fast ausnahmslos die Eigenschaften der Salze, in das vielfach gebrauchte Schema:

$$\begin{array}{ccccccc}
 A + B & A' + B & A'' + B & A''' + B & . & . & . \\
 A + B' & A' + B' & A'' + B' & A''' + B' & . & . & . \\
 A + B'' & A' + B'' & A'' + B'' & A''' + B'' & . & . & . \\
 A + B''' & A' + B''' & A'' + B''' & A''' + B''' & . & . & . \\
 . & . & . & . & . & . & . \\
 . & . & . & . & . & . & .
 \end{array}$$

mit konstanten Unterschieden der senkrechten wie der horizontalen Reihen, wie denn der Satz von der Thermoneutralität nicht mehr aussagt, als dass Gleichungen von der Form

$$\begin{aligned}
 & f(A + B) + f(A' + B') - f(A + B') - f(A' + B) = 0 \\
 \text{oder } & f(A + B) - f(A + B') = f(A' + B) - f(A' + B') \\
 \text{und } & f(A + B) - f(A' + B) = f(A + B') - f(A' + B')
 \end{aligned}$$

erfüllt sind, wo  $f(A + B)$  u. s. w. die bei der Verbindung der Bestandteile A und B freiwerdende Wärme bezeichnet.

Ausser diesen allgemeinen Thatsachen enthalten die ausgedehnten Abhandlungen der beiden Autoren noch eine sehr grosse Zahl einzelner Messungen von Wärmeentwicklungen bei sehr mannigfaltigen chemischen Vorgängen, sowie zahlreiche Bestimmungen von spezifischen und latenten Wärmen. Leider sind dieselben alle nicht ohne Bedenken zu benutzen, da sie mit Hilfe des Quecksilberkalorimeters gefunden und daher mit gewissen, in ihrer Ursache noch nicht ganz aufgeklärten Unsicherheiten behaftet sind, die sich zuweilen bis auf erhebliche Bruchteile der wahren

Werte steigern. Das massenhafte, im dritten Teile dieser Untersuchungen niederlegte Material hat daher gegenwärtig nur zweifelhaften Wert; seine Benutzung hat zu Zeiten erhebliche und folgenreiche Irrtümer in der Wissenschaft veranlasst.

10. **Thomsens Grundsätze eines thermochemischen Systems**<sup>1)</sup>. Der erste Autor, welcher die Ergebnisse der inzwischen begründeten mechanischen Wärmetheorie auf die thermochemischen Erscheinungen anwendete, ist J. Thomsen. Er stellt den ersten Hauptsatz an die Spitze seines Systems; indem er davon ausgeht, dass die Energie (Thomsen benutzt die Bezeichnung „thermodynames Äquivalent“) eines gegebenen Körpers unter gleichen Umständen stets denselben Wert hat, zeigt er, dass der Satz von Hess (S. 54) nur eine Folge dieses Energieprinzipes ist. Indem er sich ferner die gesamte chemische Energie eines Stoffes verbraucht und in thermische übergeführt denkt, gelangt er zu der Vorstellung des Energieinhaltes eines Stoffes, seines „thermodynamen Äquivalents“; wenn bei einer chemischen Verbindung Wärme austritt, muss der Energieinhalt um ebensoviel kleiner geworden sein. Die Wärmetönung bei einem chemischen Vorgange ist somit gleich der Energie der beteiligten Stoffe vor der Reaktion vermindert um die nach der Reaktion.

Durch die Benutzung der Ergebnisse der Energetik haben die Grundlagen der Thermochemie, wie man sieht, sich nicht verändert, sie sind nur mittels Unterordnung unter das allgemeine Energieprinzip klarer und fester geworden. Das ist das wesentliche Verdienst jener ersten Publikation J. Thomsens. Von verhältnissmässig geringerem Interesse sind die gleichzeitig mitgeteilten experimentellen Bestimmungen, die sich auf die Lösungs- und Verdünnungswärmen einiger Säuren und Basen beziehen, und die daran geknüpfte hypothetische Ableitung einer die Versuche darstellenden Formel.

In einer folgenden Arbeit beschäftigt sich Thomsen mit den Vorgängen der Neutralisation in verdünnten Lösungen und zeigt, dass sich dabei die Säuren verschieden verhalten. Die starken, wie Schwefel- und Salpetersäure, haben einen festen Neutralisationspunkt<sup>2)</sup>; schwache Säuren, Thomsen nennt sie „unvollkommene“, entwickeln in steigenden Mengen auch steigende Wärmequantitäten, die nicht bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Säure und Basis plötzlich konstant werden.

<sup>1)</sup> Pogg. 88, 349. 1853; ib. 90, 261. 1853; ib. 91, 83. 1854; 92, 84. 1854.

<sup>2)</sup> Thomsen hat auffallender Weise nicht bemerkt, dass Schwefelsäure auf neutrale Sulfate unter Wärmeabsorption einwirkt, obwohl die Thatsache schon viel früher durch Graham festgestellt war.



Ferner weist er nach, wie man die Wärmetönungen dazu benutzen kann, um über die Vorgänge bei der Einwirkung einer Säure auf das Neutralsalz einer anderen etwas zu erfahren, und konstatiert, dass z. B. bei Schwefelsäure und salpetersaurem Natron eine Reaktion eintritt, welche er als eine Teilung der Basis zwischen beiden Säuren auffasst, und deren Verhältnis von dem Verhältnis der letzteren abhängt. Die schwachen Säuren werden dagegen vollständig verdrängt. Diese Versuche sind von grosser Bedeutung. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Anwendung der Thermochemie auf die Affinitätsprobleme, welche in der Folge von Thomsen selbst wie von anderen Autoren in vielseitigster Weise entwickelt worden ist.

Die letzte Abhandlung endlich ruft ein besonderes Interesse hervor durch ein neues Prinzip hypothetischen Charakters, welches in derselben aufgestellt ist. Es lautet: Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.

Thomsen hat die Begründung dieses Satzes ziemlich allgemein gehalten. Indem er die bei einer chemischen Verbindung entwickelte Wärme als ein Mass der entsprechenden chemischen Kraft ansieht, schliesst er, dass zur Zersetzung der Verbindung eine grössere Kraft erforderlich sei und daher nur solche Vorgänge eine Zerlegung bewirken können, welche ihrerseits mehr Wärme entwickeln, als bei der Zerlegung verbraucht wird.

Thomsen benutzt in der erwähnten Abhandlung sein Prinzip, um aus einer Reihe möglicher Reaktionen diejenigen ausfindig zu machen, welche statthaben müssen. Diejenigen Metalle z. B., deren Oxydationswärme grösser ist, als die Bildungswärme des gasförmigen Wassers, werden durch Wasserdampf oxydiert; diejenigen, deren Bildungswärme die des flüssigen Wassers übertrifft, werden dasselbe zersetzen. Hier kommt schon der bedenkliche Umstand zur Geltung, dass die Änderung des Aggregatzustandes den Sinn der chemischen Reaktion beeinflussen soll. Auch findet Thomsen selbst einige Widersprüche mit der Erfahrung; so sollte nach seinem Prinzip Silber und Quecksilber das Chlorkwasserstoffgas zersetzen, was nicht stattfindet.

11. Untersuchungen von Th. Woods. Nahezu gleichzeitig mit Thomsens älteren Arbeiten veröffentlichte Th. Woods eine Reihe thermochemischer Untersuchungen<sup>1)</sup>, welche in unabhängiger Weise dieselben Gesichtspunkte zur Geltung brachten, die wir bei Thomsen vorgefunden

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4), 2, 268. 1851; ib. 3, 43 und 299; ib. 4, 370. 1852.

haben. Er stellt an die Spitze den Satz, dass eine Verbindung bei der Zerlegung ebensoviel Wärme verbrauche, als bei ihrer Bildung frei werde, und nimmt ihn als sein Eigentum in Anspruch. Es muss ihm freilich die Autorschaft dieses Satzes, der sich schon bei Lavoisier und Laplace findet, abgesprochen werden. Auch stützen sich seine Rechnungen viel mehr auf das Hesssche Prinzip der konstanten Wärmesummen, als auf den erwähnten Satz. Die Arbeiten enthalten weder in den theoretischen Grundlagen noch in den Methoden etwas, was über Hess hinausgeht, mit Ausnahme einer gelegentlichen Benutzung elektrischer Ströme für thermochemische Zwecke, und die Anerkennung, welche sie bei den Zeitgenossen fanden<sup>1)</sup>, beweist am besten, wie gründlich Hess' Forschungen schon nach zehn Jahren vergessen waren.

**12. Berthelots drei Prinzipien.** Im Jahre 1865 veröffentlichte M. Berthelot „Recherches de thermochimie“<sup>2)</sup>, welche den Anfang einer sehr ausgedehnten Reihe von Publikationen bilden, die der genannte Autor über thermochemische Probleme mitgeteilt hat. Die erste Arbeit enthält noch keine eigenen Experimente (solche beginnen erst acht Jahre<sup>3)</sup> später), sondern ausschliesslich theoretische Auseinandersetzungen, die sich auf die Arbeiten älterer Forscher, insbesondere Favre und Silbermann, stützen.

Als erstes Prinzip wird der Satz aufgestellt, dass der Wärmeeffekt eines chemischen Vorganges (wenn keine äussere Arbeit stattfindet) nur vom Anfangs- und Endzustande des Systems abhängt, und nicht von den Zwischenzuständen. Der Satz von Hess wird hier, wie es schon von Thomsen geschah, als Konsequenz des allgemeinen Energieprinzips abgeleitet und zu mannigfaltiger Anwendung gebracht. In ausführlicher und klarer Weise werden die Einflüsse der Aggregatzustände, der äusseren Arbeit, der Temperatur erörtert. Insbesondere wird gezeigt (was zuerst 1858 von Kirchhoff, Pogg. 103, 203 entwickelt wurde), dass die Reaktionswärme sich mit der Temperatur ändert, und es wird die Frage gestellt, unter welchen Umständen eine von der Temperatur unabhängige Reaktionswärme eintrete. Unter der Annahme, dass bei höheren Temperaturen die spezifische Wärme aller Gase konstant sei und dem Gesetze von Dulong und Petit gehorche<sup>4)</sup>, berechnet Berthelot die „chaleur atomique de combinaison“, der indessen nur ein zweifelhafter hypothetischer Wert zukommt.

<sup>1)</sup> Jahresber. 1851. 23.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 6, 290. 1865.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 28, 94. 1873.

<sup>4)</sup> Berthelot hat später selbst experimentell erwiesen, dass die Annahme nicht zutreffend ist.

In späteren Veröffentlichungen<sup>1)</sup> wird der Energiesatz in zwei Prinzipien gespalten; das eine lautet dahin, dass die Wärmeentwicklung beim chemischen Prozess ein Mass der entsprechenden chemischen und physikalischen Arbeit sei. Dieser Satz enthält die schon von J. R. Mayer formulierte Erkenntnis, dass die chemische Energie den anderen Formen der Energie gleichartig sei und sich in äquivalenter Weise in diese umwandeln lasse. Das zweite Prinzip enthält die Anwendung des allgemeinen Energiesatzes auf chemische Energie und deckt sich mit dem Ausspruch von 1865 und dem Satz von Hess. Dazu tritt aber jetzt ein drittes Prinzip, welches in unzutreffender Analogie mit einem Satze der allgemeinen Mechanik das der grössten Arbeit genannt wird, und welches lautet:

Jede chemische Umwandlung, welche ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie stattfindet, strebt zur Bildung desjenigen Stoffes oder Systems von Stoffen, bei welchem die meiste Wärme entwickelt wird.

Die genaue Besprechung der Bedeutung dieses Prinzips, welches sich nicht auf die Messung und Beurteilung von chemischen Energiegrössen, sondern auf die Voraussicht der chemischen Vorgänge bezieht, gehört der Verwandtschaftslehre an und wird dort ihre Stelle finden. Hier soll in der Geschichte der Thermochemie auch die Geschichte dieses Gedankens dargelegt werden, und soll der Verwirrung und Verwischung des wahren Thatbestandes, welche hier Platz gegriffen hat, entgegengetreten werden.

Berthelot selbst<sup>2)</sup> bezeichnet als ältestes Datum seines Prinzips das Jahr 1864. Dasselbe ist von ihm früher<sup>3)</sup> ziemlich eng und nur für bestimmte Reaktionen gültig gefasst worden und hat 1875 die allgemeine Form erhalten, bei welcher der Autor inzwischen stehen geblieben ist. Vergleicht man den Inhalt des Berthelotschen Satzes mit dem von Thomsen 1854 publizierten (S. 63), so findet man beide übereinstimmend und nur in der Form etwas verschieden. Der eigentliche Autor ist somit unzweifelhaft Thomsen, welchem eine Priorität von zehn Jahren gegen Berthelot zukommt.

Thomsen hat nicht versäumt<sup>4)</sup>, Einspruch gegen die von Berthelot behauptete Originalität seines „dritten Prinzips“ zu erheben. Berthelot hat<sup>5)</sup> darauf geantwortet, indem er zunächst Thomsens Originalität in Bezug auf den fraglichen Satz anzweifelte und ihn bis auf Lavoisier

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 5. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 6. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 18, 103. 1869.

<sup>4)</sup> B. 6, 423. 1873.

<sup>5)</sup> Bull. soc. chim. 19, 485. 1873.

und Laplace zurückverlegte. Diese haben indessen nur erklärt, dass die Zersetzung einer Verbindung ebensoviel Wärme verbrauche, wie die Verbindung entwickelt, haben aber keine Äusserung über den Zusammenhang zwischen dem Sinn und Verlauf chemischer Reaktionen und den dabei stattfindenden Wärmeerscheinungen gethan. Eine derartige Idee findet sich auch nicht bei Hess, sondern ist thatsächlich erst von Thomsen angeregt worden.

Diesem unbestreitbaren Thatbestand gegenüber versschlägt es wenig, dass Berthelots Ausdruck etwas abweichend von Thomsen lautet: Jeder chemische Vorgang, welcher sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt der Bildung des Stoffes oder des Systems von Stoffen zu, welches die meiste Wärme entwickelt.

Was Berthelot unzweifelhaft angehört, sind die zahlreichen Auswege, die er gefunden hat, um die Fälle zu erklären, in welchen das sogenannte Prinzip mit den Thatsachen nicht übereinstimmt. Insbesondere in der Annahme einer teilweisen Zerlegung oder Dissociation eines oder mehrerer der beteiligten Stoffe hat er ein nie versagendes Hilfsmittel gewonnen, Wärmeentwicklungen überall zu errechnen, wo unmittelbar Wärmeabsorptionen beobachtet werden.

In Summa steht die Angelegenheit folgendermassen. Thomsen hat zuerst den Satz ausgesprochen, dass die chemischen Reaktionen im Sinne der positiven Wärmeentwicklungen verlaufen. Berthelot hat den gleichen Satz zehn Jahre später — ob unabhängig von Thomsen oder nicht, lässt sich nicht feststellen — aufgenommen und ihn mit der Erfahrung verglichen. Zur Lösung der Widersprüche mit letzterer hat Berthelot eine Hypothese ersonnen und durchgeführt, welche ihm ausschliesslich angehört.

Indessen wird, wie an einer späteren Stelle ausführlich gezeigt werden soll, durch diese Hypothese dem Satze selbst fast aller positive Inhalt genommen. Im übrigen wird sich ergeben, dass die Hypothese zur Erklärung der Thatsachen nicht ausreicht, und dass der Satz selbst in seiner Strenge falsch ist und nur als eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit eine sehr eingeschränkte Geltung hat.

**13. Neuere Forschungen in der Thermochemie.** Im Jahre 1869 begann J. Thomsen eine neue Reihe<sup>1)</sup> von Veröffentlichungen thermochemischen Inhalts, welche bis zur Gegenwart fortgeführt wurden, und soeben durch ihre Zusammenstellung und Verknüpfung in einem vierbändigen Werke<sup>2)</sup> einen Abschluss erfahren haben. Die Arbeiten um-

<sup>1)</sup> Pogg. 38, 65. 1869.

<sup>2)</sup> Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882 bis 1886.

fassen in systematischer Folge die Vorgänge der Salzbildung, wobei fast alle wichtigeren Säuren und Basen Berücksichtigung erfahren, sodann die Verbindungen der Nichtmetalle untereinander und die Verbindungen der Metalle in ähnlicher Vollständigkeit. Den Abschluss bildet die Bestimmung der Verbrennungs- und Bildungswärmen zahlreicher organischer Stoffe, bei welchen allerdings im Gegensatz zu der grossen Zuverlässigkeit seiner Messungen im anorganischen Gebiete erhebliche Fehler vorgekommen sind.

Die in den drei ersten Bänden veröffentlichten Arbeiten stellen, sowohl was die Genauigkeit der Ausführung, als die planmässige Verknüpfung der untersuchten Probleme anlangt, den Höhepunkt der gegenwärtigen Thermochemie dar, und die nachfolgende systematische Darlegung des thatsächlichen Materials wird sich bezüglich der anorganischen Verbindungen überall auf Thomsens Zahlen, als die sichersten Grundlagen, zu stützen haben. Ich kann deshalb an dieser Stelle davon absehen, eine Übersicht über den Inhalt dieser sechzehnährigen Arbeit zu geben, indem ich auf die folgenden Kapitel verweise.

Im Jahre 1875 hat, wie erwähnt, Berthelot seinerseits experimentelle Arbeiten thermochemischen Inhalts begonnen und sie gleichfalls in rastloser Thätigkeit bis zur Gegenwart fortgeführt. Viele Reaktionen sind von beiden Forschern untersucht worden; es hat sich ergeben, dass gegenwärtig thermochemische Messungen, die zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Apparaten und nach verschiedenen Methoden ausgeführt sind, einen grossen Grad der Übereinstimmung zeigen können. Die gegenseitige Kontrolle der beiden Forscher, verschärft durch gelegentliche Kontroversen über Differenzpunkte, ist der Wissenschaft von grossem Vorteil gewesen und hat die Thermochemie mit einer Fülle Materials versehen, dessen Zuverlässigkeit ungewöhnlich gross ist. Im allgemeinen lässt die von Berthelot geübte Technik nicht ganz denselben Grad der Genauigkeit zu, welchen Thomsen erreicht; insbesondere hat die Gewohnheit des ersteren, ausschliesslich bei Temperaturen um  $18^{\circ}$  zu arbeiten, seinen Resultaten einen weit höheren Grad der Vergleichbarkeit gegeben, als Berthelot mit seinen regellos zwischen  $10^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  schwankenden Versuchstemperaturen erreichen kann.

In Bezug auf ihren Inhalt stehen Berthelots Arbeiten in einem charakteristischen Gegensatz zu denen von Thomsen. Während der letztere regelmässig Schritt vor Schritt die thermochemischen Daten für alle wichtigen Stoffe und Reaktionen sammelt, wird der erstere durch seine theoretischen Gesichtspunkte zu Versuchen aus den verschiedensten Gebieten geführt. Insbesondere sind es die Reaktionen der organischen

Verbindungen, die er auf thermochemischem Wege verfolgt, er ist der erste, welcher die entsprechenden Wärmetönungen nach Möglichkeit direkt zu messen bestrebt war, anstatt sie aus den Verbrennungswärmen zu berechnen, was häufig nicht ohne bedenkliche Vervielfältigung der unvermeidlichen Versuchsfehler angeht. In diesem Gebiete kommt ihm auch ein bedeutendes Verdienst bezüglich der thermochemischen Methodik zu, indem er durch seine Erfindung der kalorimetrischen Bombe (s. w. u.) die Bestimmung der Verbrennungswärmen auf einen erheblich höheren Grad der Sicherheit und Genauigkeit gebracht hat, als er früher erreichbar war.

Doch auch die Thermochemie der anorganischen Verbindungen verdankt Berthelot manche wesentliche Förderung. Er entdeckte den grossen Fehler, mit welchem die älteren Bestimmungen der Bildungswärme des Ammoniaks behaftet waren, und fand in der Zersetzung des Ammoniumnitrits die Methode, um die Bildungswärmen der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf zuverlässigem Wege zu ermitteln. Ein von ihm mit Vorliebe bearbeitetes Problem ist der Zustand der Salze in wässriger Lösung, und seine zahlreichen Arbeiten darüber haben unsere Kenntnisse wesentlich gefördert.

Bei weitem die meiste Arbeit hat aber Berthelot an den Beweis „seines“ dritten Prinzipes gewendet und eine ungewöhnlich grosse Zahl von Reaktionen unter diesem Gesichtspunkt thermochemisch untersucht. Es ist selbstverständlich, dass die Wissenschaft dadurch, auch abgesehen von der Richtigkeit des Prinzipes, erheblich gefördert worden ist.

Im Jahre 1879 gab Berthelot eine systematische Zusammenstellung seiner Arbeiten unter dem Titel „Essai de mécanique chimique, fondé sur la thermochimie“<sup>1)</sup> in zwei Bänden heraus, von denen der zweite Band fast ausschliesslich dem Nachweis der Stichhaltigkeit des „dritten Prinzipes“ gewidmet ist. Inzwischen hat er seine Arbeiten unausgesetzt fortgeführt. Seine Messungen bilden den zweiten Hauptbestand unserer thermochemischen Kenntnisse.

Neben diesen beiden Hauptvertretern der gegenwärtigen Thermochemie haben sich in neuerer Zeit noch andere Forscher an den Arbeiten beteiligt. Während Thomsen seine Untersuchungen allein ausführte, hat Berthelot zahlreiche Schüler herangezogen, die in der Folge vielfach ihre Arbeiten allein fortsetzen. Doch ist unter diesen keiner zu nennen, welcher selbständig zur Entwicklung der Thermochemie beigetragen hätte, es sind Berthelots Apparate, die sie benutzen, und seine Ideen,

1) Paris, bei Dunod. 1879.

die sie verfolgen. In der Folge sollen sie an passender Stelle Erwähnung finden.

In Deutschland hat die Thermochemie nur verhältnismässig geringe Pflege erfahren. Der Hauptvertreter derselben ist hier F. Stohmann, welcher, von physiologischen Gesichtspunkten ausgegangen, sich bald der reinen Thermochemie zugewendet hat, und dem wir eine grosse Anzahl von Bestimmungen der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen von bemerkenswerter Genauigkeit verdanken.

**14. Der erste Hauptsatz der Energetik.** Nachdem vorstehend die geschichtliche Entwicklung der Thermochemie dargestellt worden ist, sollen die Grundlagen derselben nochmals dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft gemäss systematisch auseinandergesetzt werden. Als Ausgangspunkt dient die Erkenntnis, dass chemische Vorgänge Energieänderungen der beteiligten Stoffe bedingen. Nun haben wir, wenn die Umwandlung der inneren Energie in Wärme und mechanische Arbeit allein in Betracht gezogen wird (vgl. I, 234), die allgemeine Hauptgleichung

$$dU = dQ + dW,$$

in der  $dQ$  die aus- oder eingetretene Wärme,  $dU$  die Änderung der inneren Energie und  $dW$  die äussere Arbeit des betrachteten Systems bedeutet. Für die Zwecke der Thermochemie kann man das letzte Glied  $dW$  ohne merklichen Fehler fortlassen, wenn es sich um Reaktionen handelt, bei denen keine Gase auftreten. Denn die bei thermochemisch messbaren Vorgängen geleistete äussere Arbeit ist alsdann so geringfügig, dass sie in den Versuchsfehlern verschwindet. Daher reduziert sich die Gleichung auf  $dU = dQ$  oder integriert

$$U_1 - U_2 = Q,$$

wobei  $U_1$  die Energie im Anfangs-,  $U_2$  die im Endzustande und  $Q$  die bei dieser Zustandsänderung auftretende oder verbrauchte Wärme bezeichnet. Was das Zeichen der Wärmemenge  $Q$  anlangt, so ist es in der Thermochemie gebräuchlich, die bei der Reaktion frei gewordene Wärme, welche dem Gemenge entzogen werden muss, um es wieder auf die Anfangstemperatur zu bringen, positiv zu rechnen, und umgekehrt. Dies ist in der Schreibweise der obigen Gleichung zum Ausdruck gebracht, wie man es deutlicher sieht, wenn man sie in der Form

$$U_1 = U_2 + Q$$

betrachtet. Sie heisst alsdann: Die Energie der Stoffe vor der Reaktion ist gleich der Energie nach der Reaktion plus der abgeführten Wärme.

Den Wert der Grössen  $U$  kann man vollständig nie bestimmen, indem man nicht im stande ist, den gesamten Energieinhalt eines Körpers in irgend einem Zustande anzugeben, welcher experimentell zugänglich ist. Daher lässt sich die Gleichung  $U_1 - U_2 = Q$  auch nicht in ihre einzelnen Werte auflösen. Man kann beliebig viele Beziehungen zwischen den Energiemengen, welche verschiedenen Zuständen eines Gebildes entsprechen, experimentell ermitteln und daher beliebig viele Gleichungen von der obigen Form aufstellen, man wird dabei aber nach Entfernung der identischen Gleichungen stets eine Unbekannte  $U_n$  mehr haben, als Gleichungen, und die sämtlichen  $U$ -Werte bleiben dadurch ihrer absoluten Grösse nach unbestimmbar.

**15. Der absolute Nullpunkt.** In der Wärmelehre besteht eine ähnliche Schwierigkeit in der Bestimmung des Ausgangspunktes der Temperaturzählung. Man ist über dieselbe bekanntlich in der Weise hinweggekommen, dass man eine beliebige, in gleicher Höhe leicht herzustellende Temperatur als Ausgangspunkt der Zählung annahm und ohne Rücksicht auf den ideellen Widerspruch von demselben aufwärts positive und abwärts negative Grade zählte, obwohl negative Temperaturen keinen physikalischen Sinn besitzen. In der Folge hat sich aus der Betrachtung der Volum- und Druckverhältnisse der Gase bei verschiedenen Temperaturen eine Zählung nach sogenannter absoluter Messung ergeben, indem man den Nullpunkt um  $273^\circ \text{C.}$  unter den Schmelzpunkt des Eises verlegte (vgl. I, 141). Diese Zählung, welche ursprünglich durch die physikalischen Eigenschaften der Gase veranlasst war, hat sich später durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als viel tiefer begründet erwiesen, als zunächst abzusehen war. Die Erörterung darüber gehört indessen an einen anderen Ort.

Es liegt die Frage nahe, ob nicht für die Energie nach ähnlichen Prinzipien eine Zählung ausführbar wäre. Die Energie eines Gases wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff ist bekanntlich bei konstantem Volum nur von der Masse und der Temperatur abhängig (vgl. I, 235), und zwar beiden proportional; ihre Änderung mit der Temperatur ist die experimentell ermittelbare spezifische Wärme bei konstantem Volum,  $C_v$ . Da dieselbe bei den genannten Gasen bei niederen Temperaturen innerhalb der experimentell erforschten Grenzen von der Temperatur unabhängig ist, so könnte man eine Gleichung von der Form

$$U = m \cdot C_v \cdot T$$

aufstellen, wenn man die fragliche Unabhängigkeit bis zum absoluten Nullpunkt annähme, und hätte auf diese Weise absolute Energiewerte bestimmt.



Nun ist aber die Voraussetzung, dass  $C_v$  sich bei absteigender Temperatur nicht ändert, sicher nicht zutreffend. Wir wissen, dass bei genügend niedriger Temperatur alle Gase flüssige Form annehmen und dabei erhebliche Wärmemengen abgeben: es liegt das an der Wechselwirkung zwischen den Gasmolekeln (I, 223), welche bei verminderter Temperatur mehr und mehr in den Vordergrund tritt. Die nach der Gleichung  $U = mC_vT$  ermittelten Werte sind daher sicher zu klein.

Ferner könnte man von der annähernden Konstanz der spezifischen Wärmen der Körper im festen Zustande Gebrauch machen, um in derselben Weise absolute Energiegrößen zu ermitteln. Da bei abnehmender Temperatur die spezifische Wärme fester Körper immer gleichfalls abnimmt, so erhielte man Werte, welche ziemlich sicher zu gross ausfallen. Könnte man daher für denselben Stoff beide Methoden benutzen, so hätte man zwei Grenzwerte, zwischen denen die genaue Zahl liegen müsste.

Indessen wäre eine derartige Bestimmung keineswegs von derselben Bedeutung, wie die der absoluten Temperatur. Denn man erhielte doch nur den Wert der kalorischen Energie des fraglichen Körpers, diejenigen Energievorräte aber, die er infolge der chemischen Verwandtschaft zu anderen Stoffen besitzt, müssten unberücksichtigt bleiben. Und dass auch keine Aussicht darauf besteht, diese Größen kennen zu lernen, geht schon aus ihrer Abhängigkeit von der Gegenwart der anderen Stoffe hervor, ferner daraus, dass wir über die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft bei niederen Temperaturen gar nichts wissen. Vermutlich haben in der Nähe des absoluten Nullpunktes alle Stoffe zu einander in allen Verhältnissen Verwandtschaft; die Summe der bis dahin angebbaren Energiemengen hängt also von Momenten ab, die sich unserer Kenntnis entziehen.

Zweckmässiger als die hypothetische Ermittlung absoluter Energiegrößen ist es unzweifelhaft, für diese gleichfalls einen willkürlichen Ausgangspunkt zu wählen; man könnte z. B. die Energie bei  $0^\circ$  oder bei Zimmertemperatur gleich Null setzen. Um den chemischen Energieänderungen folgen zu können, wäre weiter festzustellen, dass der Wert Null nur für die unverbundenen Elemente gelten soll; für die gasförmigen Elemente müsste ausserdem ein Normaldruck festgestellt werden. Alsdann könnte man Gleichungen aufstellen, in welchen einzelne Energiegrößen und nicht nur Energieunterschiede auftreten; der Unterschied ist natürlich nur formell.

16. **Einheiten.** Als Wärmeeinheit ist früher (I, 228) die Kalorie,

die Wärmemenge, durch welche 1 g Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  erwärmt wird, definiert worden. Für thermochemische Messungen wird dieselbe jedoch streng genommen nie benutzt, weil man solche entweder bei Zimmertemperatur, also etwa um  $18^{\circ}$  herum, ausführt, oder bei  $0^{\circ}$  im Eiskalorimeter. Im ersten Falle ist die Wärmeeinheit praktisch die zur Erwärmung von 1 g Wasser um  $1^{\circ}$  in der Nähe von  $18^{\circ}$  erforderliche Wärmemenge, die von der oben definierten im Verhältnis der entsprechenden spezifischen Wärmen verschieden ist, im zweiten Falle bedient man sich zur Graduierung des Kalorimeters fast immer der Wärmemenge, welche 1 g Wasser zwischen  $100^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  abgibt, und nennt den hundertsten Teil davon ein Kalorie. Die Unsicherheit, welche über den ersten Wert besteht, ist nicht gering, jedenfalls grösser als die sonst bei thermochemischen Messungen zu erwartenden Fehler, da die spezifische Wärme des Wassers (vgl. I, 581) in der Nähe von  $0^{\circ}$  wahrscheinlich starke Änderungen mit der Temperatur erfährt. Der Unterschied der spezifischen Wärme zwischen  $0^{\circ}$  und  $7^{\circ}$  und zwischen  $15^{\circ}$  bis  $18^{\circ}$  beträgt etwa 1.5 Prozent nach Velten, und nach dem Gange der Zahlen zu schliessen ist die Kalorie nach der gewöhnlichen Definition ( $0^{\circ}$ — $1^{\circ}$ ) mindestens fünf Prozent grösser als die in der Nähe von  $18^{\circ}$  gemessene.

Dagegen stimmt die eiskalorimetrische Kalorie, der hundertste Teil der zwischen  $100^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  abgegebenen Wärmemenge, annähernd mit der bei  $18^{\circ}$  gemessenen überein. Aus der Interpolationsformel Veltens, welche nach ihm bis auf 0.2 Prozent die Versuchsergebnisse darstellt, beträgt die spezifische Wärme bei  $18^{\circ}$  0.9808 und die mittlere spezifische Wärme zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  0.9793. Eine Beziehung dieser Kalorie auf die klassische ist gleichfalls zur Zeit noch nicht ausführbar.

Diese Erörterungen zeigen, wie wenig die Experimentalforscher sich um die theoretische Definition der Kalorie gekümmert haben, und wie recht sie daran thaten. Die Wärmekapazität des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und  $1^{\circ}$  macht der Messung grössere Schwierigkeiten, als bei irgend einer anderen Temperatur, und der Wert der Einheit wird bei dem jeweiligen Stande der Wissenschaft immer ungenauer bestimmt sein als die kalorimetrischen Messungen selbst, welche nicht an diese unbequeme Temperatur geknüpft sind. Ich komme daher an dieser Stelle wiederum auf den ursprünglich von Schuller und Wartha<sup>1)</sup> ausgegangenen Vorschlag zurück, als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge anzunehmen,

<sup>1)</sup> Wied. 2, 364. 1877.

welche 1 g Wasser zwischen dem Siede- und dem Gefrierpunkte abgibt. Dieselbe ist, wie schon erwähnt, fast genau hundertmal grösser, als die bei 18° gemessene praktische Kalorie und eignet sich zur Darstellung thermochemischer Ergebnisse um so besser, als die gewöhnliche Kalorie eine zu kleine Einheit für die gegenwärtig erreichbare Genauigkeit ist.

Ich verkenne nicht, dass es misslich ist, zu den beiden gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Kalorien, der gewöhnlichen und der von Berthelot eingeführten und vielfach als bequemer angenommenen tausendmal grösseren „grossen Kalorie“ noch eine dritte, hundertmal grössere in Anwendung zu bringen. Doch ist in der That für die grosse Kalorie kein anderer Grund angeführt worden, als dass die rationelle kleine Kalorie zu klein ist. Lässt sich also für eine grössere Kalorie eine rationelle Begründung finden, so hat sie alsbald den Vorzug vor den anderen.

Um die neue Kalorie bequem von den älteren zu unterscheiden, will ich für sie den grossen Buchstaben *K* einführen; für die gewöhnliche kleine Kalorie dient das Zeichen cal., für die tausendmal grössere Berthelots das Zeichen Cal., die seit langem im Gebrauch sind.

Was die übrigen thermochemischen Einheiten anlangt, so bezieht man die entwickelten oder verbrauchten Wärmen seit Hess auf Gewichtsmengen, welche im Verhältnis der Formelgewichte stehen. Mit dem Wechsel der Einheit der letzteren hat auch die der ersteren sich geändert; dazu kamen mancherlei willkürliche und zufällige Bestimmungen seitens der verschiedenen Forscher. Gegenwärtig besteht in dieser Beziehung eine vollständige Übereinstimmung; man bezieht ausnahmslos die Wärmemengen auf die in Grammen ausgedrückten Formelgewichte, indem man das des Sauerstoffs  $O = 16$  setzt.

**17. Die absolute Wärmeeinheit.** Während bei den übrigen Formen der Energie uns überall die Faktoren weit geläufiger sind, als die Energiegrösse selbst, ist es bei der Wärme anders; hier ist die Einheit der Wärmemenge, wie oben dargelegt, festgestellt worden, bevor das Energieprinzip und die Messbarkeit der Energiegrössen in mechanischem Mass bekannt war. Dadurch ist es gekommen, dass das „absolute Masssystem“, welches in den übrigen Gebieten mehr oder weniger vollständig zur Herrschaft gelangt ist, in der Thermik noch völlig ausser Gebrauch ist. Da es aber offenbar nur eine Frage der Zeit ist, dass auch hier die allgemeine Einheit der Energie, das Erg, als Bezugseinheit benutzt wird, so soll an dieser Stelle wenigstens das Verhältnis der Kalorie zum Erg dargelegt werden.

Die genauesten Messungen, welche bisher über das mechanische Äquivalent der Wärme bekannt geworden sind, hat Rowland<sup>1)</sup> angestellt; sie haben beiläufig sehr nahe denselben Wert ergeben, welchen Joule gefunden hatte. Da die spezifische Wärme des Wassers mit der Temperatur veränderlich ist, so ist das Verhältnis der mechanischen Arbeit zur Kalorie gleichfalls mit der Temperatur veränderlich, wenn man als Kalorie die zur Erwärmung von 1 g Wasser von  $t^{\circ}$  auf  $(t+1)^{\circ}$  C. erforderliche Wärmemenge bezeichnet. Misst man die mechanische Energie zunächst in Schweremass: Gramm  $\times$  Centimeter, so fand Rowland folgende Werte für den mechanischen Wert A einer Kalorie bei verschiedenen Temperaturen t:

| t  | A     | a     | t  | A     | a     |
|----|-------|-------|----|-------|-------|
| 5  | 42980 | 42.12 | 21 | 42620 | 41.77 |
| 6  | 42950 | 42.09 | 22 | 42610 | 41.76 |
| 7  | 42930 | 42.07 | 23 | 42600 | 41.75 |
| 8  | 42900 | 42.04 | 24 | 42590 | 41.74 |
| 9  | 42880 | 42.02 | 25 | 42580 | 41.73 |
| 10 | 42850 | 42.00 | 26 | 42570 | 41.72 |
| 11 | 42830 | 41.98 | 27 | 42560 | 41.71 |
| 12 | 42810 | 41.96 | 28 | 42560 | 41.71 |
| 13 | 42790 | 41.94 | 29 | 42550 | 41.70 |
| 14 | 42770 | 41.92 | 30 | 42560 | 41.71 |
| 15 | 42740 | 41.89 | 31 | 42560 | 41.71 |
| 16 | 42720 | 41.87 | 32 | 42560 | 41.71 |
| 17 | 42700 | 41.85 | 33 | 42570 | 41.72 |
| 18 | 42680 | 41.83 | 34 | 42570 | 41.72 |
| 19 | 42660 | 41.81 | 35 | 42580 | 41.73 |
| 20 | 42640 | 41.79 | 36 | 42580 | 41.73 |

Daneben sind unter a die Werte einer Kalorie in absolutem Werte, und zwar in Megergs,  $10^6$  Ergs, verzeichnet. Sie ergeben sich aus dem unter A durch Multiplikation derselben mit der Intensität der Schwere zu Baltimore (wo die Versuche angestellt worden sind), welche  $980.05 \text{ cm sec}^{-2}$  beträgt.

Für die mittlere Kalorie bei  $18^{\circ}$  beträgt also der Wert in absolutem Energiemass  $41830000 \text{ Erg}$ , und ein Erg hat den Wert von  $0.000000023906 \text{ cal}$ . Die oben definierte rationelle Kalorie K ist gleich  $4183 \text{ Megerg}$ . Mit dieser Zahl sind somit die nachfolgenden Wärmetönungen zu multiplizieren, um sie in absolutes Mass umzusetzen.

18. **Thermochemische Formeln.** Auf Grundlage der vorstehenden Überlegungen und Definitionen kann man eine thermochemische Formel-

<sup>1)</sup> Proc. Amer. Akad. (2) 7, 75. 1879—1880.

sprache entwickeln, welche die Energiebeziehungen kurz und für Rechnungen geeignet darstellen lässt.

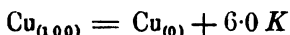
Wenn man die chemischen Zeichen der Elemente und Verbindungen nicht nur qualitativ die Natur und quantitativ die relativen Atomgewichte der Stoffe ausdrücken lässt, sondern ihnen die weitere Bedeutung beilegt; dass sie die gesamte innere Energie (ausgedrückt in Kalorien und bezogen auf ein Gramm-Formelgewicht) des bezeichneten Körpers darstellen sollen, so kann man Gleichungen bilden, wie z. B. die folgende



d. h. die innere Energie von 206.9 g Blei und 126.9 g Jod beträgt ebensoviel, wie die von 333.8 g Jodblei plus 398 Kalorien. Eine derartige Gleichung enthält nichts Hypothetisches, sondern ist einfach der Ausdruck einer thermochemischen Messung.

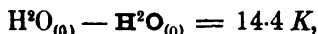
Wollte man, wie oben angedeutet wurde, als Ausgangspunkt der Zählungen diejenigen Energiemengen nehmen, welche die freien Elemente besitzen, so würden die Energiegrößen Pb und J<sup>2</sup> gleich Null zu setzen sein, und die Gleichung erhielte die Form  $0 = \text{PbJ}^2 + 398 K$  oder  $\text{PbJ}^2 = -398 K$ , d. h. 333.8 g Jodblei enthalten 398 K weniger Energie, als ihre Elementarbestandteile.

Bei einem derartigen Formelausdruck ist nun aber in Betracht zu ziehen, dass die Energie ausser von der Natur und Menge des Stoffes noch von seinem Zustande, insbesondere von seiner Temperatur und seiner Aggregatform abhängt. Die thermochemischen Messungen beziehen sich fast ausschliesslich auf Zimmertemperaturen, rund 18° C., man kann also festsetzen, dass diese gemeint ist, wenn sich kein weiteres Zeichen an der Formel befindet. Eine andere Temperatur kann man an den Fuss der fraglichen Formelbuchstaben schreiben, am besten in Klammern, um einer Verwechslung mit der Atomzahl vorzubeugen. Letztere erhält zweckmässig ihren Platz an der Stelle des Exponenten. So würde die Gleichung



besagen, dass 63.3 g Kupfer von 100° C. 6.0 Kalorien Energie mehr enthalten, als dieselbe Kupfermenge bei 0° C.

Den Aggregatzustand schlage ich vor, durch verschiedene Form der Buchstaben darzustellen. Da bei thermochemischen Versuchen Flüssigkeiten die Hauptrolle spielen, so sollen ihnen die gewöhnlichen Buchstaben vorbehalten bleiben. Feste Körper werden durch Balkenschrift, gasförmige durch Kursivschrift gekennzeichnet. Darnach bedeutet die Gleichung



dass bei der Umwandlung des flüssigen Wassers in Eis auf je 18 g ein Energieaustritt von 14.4 Kalorien stattfindet, dass mit anderen Worten die latente Wärme des Eises 14.4 Cal. pro Formelgewicht beträgt. Ähnlich giebt die Gleichung

$$H^2O_{(100)} = H^2O_{(100)} + 96.7 K$$

zu erkennen, dass die latente Dampfwärme des Wassers bei 100° 96.7 Kalorien für 18 g ist.

Dass in solchen Formelgleichungen die einzelnen Glieder unter Wechsel des Vorzeichens von einer Seite auf die andere gebracht werden dürfen, bedarf kaum der Erwähnung.

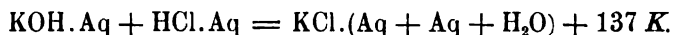
Ein besonders häufig vorkommender Fall ist der, dass die reagierenden Stoffe in so viel Wasser gelöst sind, dass ein weiterer Zusatz von Wasser keinerlei Wärmewirkung mehr hervorbringt. Nach Thomsens Vorgang soll dies durch das Zeichen Aq (Aqua) hinter der Formel des fraglichen Stoffes angedeutet werden.

Die Rechnung mit diesem Zeichen erinnert einigermassen an die mit unendlich,  $\infty$ . Denn da nach der Voraussetzung die Gleichung

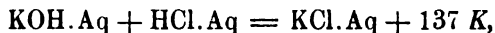
$$M.Aq + nH^2O = M.(Aq + nH^2O) = M.Aq$$

erfüllt ist, indem der Zusatz von Wasser ( $nH^2O$ ) zur verdünnten Lösung des Stoffes M in Wasser keine Energieänderung mit sich bringt, so kann man in den Gleichungen, wo erforderlich, begrenzte Wassermengen gegen Aq verschwinden lassen, und ebenso für Aq nötigenfalls  $Aq + nH^2O$  setzen, ohne einen Fehler zu begehen.

Es handle sich z. B. um eine Salzbildung aus Säure und Basis in verdünnter Lösung, welche streng genommen geschrieben werden müsste



Statt dessen kann man schreiben, und schreibt stets



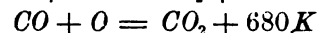
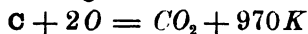
weil nach der Voraussetzung die Vermischung der verdünnten Chloralkaliumlösung mit weiterem Wasser keine thermische Wirkung hervorbringt.

Es muss indessen hervorgehoben werden, dass es sich hier nur um eine praktische Erleichterung handelt. Es ist nicht anzunehmen, dass die gemachte Voraussetzung, eine weitere Verdünnung bringe keine Energieänderungen mehr hervor, jemals in aller Strenge erfüllt ist; im Gegenteil lässt eine sorgfältige Prüfung der Thatsachen nur den Schluss zu, dass die Energieänderungen durch Wasserzusatz zwar meist andauernd kleiner werden und sich asymptotisch der Null nähern, diesen Wert aber oft erst bei unendlicher Verdünnung erreichen würden. Natürlich hört längst

vorher die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung, damit aber auch gleichzeitig meist die Notwendigkeit der Beachtung auf, da die übrigen bleibenden Werte unterhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegen, und ihre Berücksichtigung die erhaltenen Zahlen nicht genauer machen würde.

**19. Indirekte Bestimmungen** Die Formelgleichungen der Energiewerte sind besonders nützlich, wenn es sich um die Berechnung von Vorgängen handelt, die keine direkte kalorimetrische Messung gestatten. Die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Kohlenoxyds aus Kohlenstoff und Sauerstoff z. B. ist der unmittelbaren Messung nicht zugänglich, wohl aber kann man die Bildungswärme der Kohlensäure aus den Elementen, sowie die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlensäure messen.

Bildet man die Gleichungen



und subtrahiert, so kommt



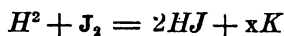
d. h. die Bildungswärme des Kohlenoxyds aus den Elementen beträgt 290 K.

Die eben an einem Beispiele erläuterte Methode der indirekten Bestimmungen von Wärmetönungen<sup>1)</sup> ist von allgemeinsten Bedeutung und sehr wichtig. Sie gründet sich auf den Satz, dass Energiegrößen durch den augenblicklichen Zustand des Systems eindeutig bestimmt sind und sich unbeschränkt addieren und subtrahieren lassen, und ist, wie erwähnt, zuerst von Hess gefunden und benutzt worden. Ihre Anwendbarkeit ist eine sehr ausgedehnte; die entsprechenden Rechnungen sind häufig viel verwickelter, als in dem vorstehenden Beispiel, lassen sich aber stets auf die Addition oder Subtraktion einer solchen Anzahl Gleichungen zurückführen, als Bestimmungen zur Erlangung des gewünschten Wertes erforderlich sind.

So bestimmte z. B. Thomsen die Bildungswärme der gasförmigen Jodwasserstoffsäure, indem er eine wässrige Lösung von Jodkalium durch gasförmiges Chlor zersetzte. Die entsprechende Gleichung lautet

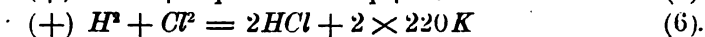
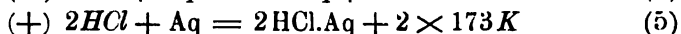
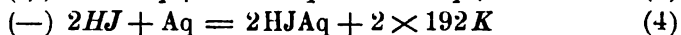
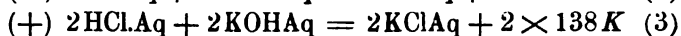
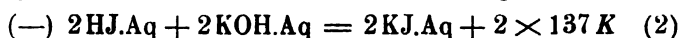


während der Wert x in der Gleichung



<sup>1)</sup> Ich gebrauche diesen Ausdruck nach dem Vorgange J. Thomsens, um sowohl Wärmeentwicklung wie Wärmeabsorption zu bezeichnen.

gesucht wird. Um nun die anderen Energiewerte aus der ersten Gleichung zu eliminieren und die gewünschten einzuführen, benutzte er folgende Gleichungen, welche sämtlich direkte Bestimmungen darstellen:



Wenn man die sechs Gleichungen nach Multiplikation mit dem in Klammern vorgesetzten Zeichen addiert, so heben sich sämtliche fremden Energiewerte heraus, und man erhält

$$H^2 + J^2 = 2HJ - 2 \times 61 K$$

als Bildungswärme der gasförmigen Jodwasserstoffsäure aus den Elementen. Dieselbe ist also negativ, es findet bei der Verbindung der beiden Elemente ein Eintritt von Energie statt.

Die eben ausgeführte Rechnung hat folgenden Sinn. Da die Wärmetönung bei der Zersetzung des Jodwasserstoffs der bei seiner Bildung nach Umkehrung des Vorzeichens gleich ist, so gehen wir von fertigem gasförmigem Jodwasserstoff aus. Um denselben in seine Elemente zu zerlegen, lassen wir ihn von Wasser absorbieren, wobei nach Gl. (4) 192 *K* frei werden. Die wässrige Lösung neutralisieren wir mit Kalilösung (2), wodurch weitere 137 *K* entwickelt werden, zerlegen die Jodkaliumlösung mit Chlor (1), wobei noch 262 *K* auftreten; die gesamte Wärmeproduktion beträgt daher 591 *K*. Dadurch sind wir zu freiem Jod gelangt; um auch den Wasserstoff des Jodwasserstoffs in freiem Zustande zu haben, denken wir uns die Lösung von Chlorkalium, die bei der Einwirkung des Chlors auf die Jodkaliumlösung entstanden ist, in eine Lösung von Kali und eine solche von Chlorwasserstoff gespalten. Dazu würden 137 *K* verbraucht werden, denn bei der Wechselwirkung der beiden wird so viel Wärme frei (3). Die wässrige Salzsäure soll weiter in Wasser und Chlorwasserstoff getrennt werden, was einem Wärmeverbrauch von 173 *K* entspricht (5), und endlich muss der Chlorwasserstoff in seine Elemente gespalten werden, wozu 220 *K* nötig sind (6). Zieht man die Summe der drei letzten Werte, welche den erforderlichen Verbrauch von Wärme darstellen, 530 *K*, von 591 *K* ab, so folgt als Wärmetönung bei der Spaltung des Jodwasserstoffs in seine Elemente + 61 *K*, als Bildungswärme desselben also — 61 *K*; wie oben berechnet.

Es muss betont werden, dass die Hilfsstoffe, Wasser, Chlorgas und Kalilösung, nach Durchlaufung des ganzen Vorganges wieder unverändert



erscheinen. Diese Bedingung muss jedesmal erfüllt sein, da sonst das Resultat um die Wärmemenge falsch wird, welche zur Überführung der Hilfstoffe aus ihrem anfänglichen in den endlichen Zustand erforderlich ist. Die oben mitgeteilte Rechnungsweise ist ein zuverlässiges Hilfsmittel, um die Erfüllung der Bedingung zu kontrollieren, da anders nicht die eingeführten fremden Energiegrößen eliminiert werden können. Sie giebt gleichzeitig an, welche Bestimmungen noch zum vollständigen Abschluss erforderlich sind.

**20. Spezielle Fälle. Temperatur.** Der Energiesatz und die aus ihm abgeleitete Rechenmethode haben in der Thermochemie ungemein ausgedehnte und mannigfaltige Anwendungen, die sich indessen alle auf dasselbe Schema zurückführen lassen. Von besonderen Fällen sei hier der Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung erwähnt. Derselbe ist zuerst von Kirchhoff formuliert worden<sup>1)</sup>; einzelne Anwendungen haben später Person, Pfaundler, Berthelot und andere gemacht.

Ist  $c$  die spezifische Wärme irgend eines Stoffes  $M$ , die wir zunächst als unabhängig von der Temperatur annehmen wollen,  $m$  sein Formelgewicht, so gilt die Energiegleichung

$$M_{(t'')} = M_{(t')} + mc(t'' - t').$$

Haben wir also für irgend einen chemischen Vorgang

$$M'_{(t')} + M''_{(t')} = M_{(t')} + Q,$$

wo  $M'$  und  $M''$  die zusammenwirkenden Stoffe,  $M$  das Produkt bedeutet, so können wir für jedes  $M_{(t')}$  einen entsprechenden Wert aus der ersten Gleichung einführen und erhalten

$$M'_{(t'')} - m'c'(t'' - t') + M_{(t')} - m''c''(t'' - t') = M_{(t'')} - mc(t'' - t') - Q$$

oder zusammengezogen

$$M_{(t'')} + M''_{(t'')} = M_{(t'')} + Q + (m'c' + m''c'' - mc)(t'' - t').$$

Nennen wir, wie früher, die Produkte von spezifischer Wärme und Molekulargewicht  $mc$  die Molekularwärme, so kann man sagen: die Wärmetönung bei einer beliebigen Temperatur  $t''$  wird aus der bei der Temperatur  $t'$  beobachteten erhalten, wenn man zu derselben das Produkt aus dem Unterschiede der Molekularwärme der Stoffe vor und nach der Reaktion und dem Temperaturunterschiede hinzufügt. Natürlich kann diese Gleichung auf beliebig viele Stoffe erweitert werden; das additive Glied erhält dann die Form  $(\Sigma m'c' - \Sigma mc)(t'' - t')$ , wo  $\Sigma m'c'$  die Summe aller Molekularwärmen vor,  $\Sigma mc$  dieselbe nach der Reaktion ausdrückt. Ist die Annahme einer Unabhängigkeit der spezifischen

<sup>1)</sup> Pogg. 109, 204. 1854.

Wärme von der Temperatur unzulässig, so ist entweder die mittlere spezifische Wärme für das benutzte Temperaturintervall einzuführen, oder die wahre spezifische Wärme muss als Funktion der Temperatur bekannt sein, und an Stelle der Produkte  $mc(t'' - t')$  treten Integrale

$$m \int_{t_1}^{t_2} c dt.$$

In ähnlicher einfacher Weise erledigen sich alle derartigen auf Energiegrößen bezüglichen Fragen. Die einzelnen Anwendungen enthalten so wenig besonderes, dass es überflüssig wäre, sie abgesehen von den bestimmten Anwendungen allgemein zu besprechen. Wer sich dafür interessiert, findet in Berthelots *Mécanique chimique* ein halbes Hundert „Theoreme“ solcher Art ausführlich entwickelt.

Man hat früher ähnliche Rechnungen oft verwickelter als nötig dargestellt, indem man Kreisprozesse oder Reaktionsreihen mit gleichem Anfangs- und Endzustande und verschiedenen Reaktionswegen aufstellte u. dergl. Ich benutze seit zehn Jahren in meinen Vorlesungen die vorstehend entwickelte Bezeichnungsweise und habe Grund, sie für zweckmässig zu halten, denn sie hat vor allen bisher gebrauchten den Vorzug, die oft recht verwickelten Reaktionsketten unter ein strenges und eindeutiges Schema zu bringen und dadurch den Rechner vor Denkfehlern zu schützen.

**21. Arbeit äusserer Kräfte.** Bereits im ersten Bande (S. 232) ist der Zahlenwert des Verhältnisses zwischen mechanischen und kalorimetrischen Einheiten angegeben worden. Die Arbeit, welche erforderlich ist, um ein Gramm der Schwere entgegen um ein Centimeter zu heben, ist äquivalent  $\frac{1}{42355}$  der Wärmemenge, durch welche ein Gramm Wasser um 1° C. erwärmt wird. Schon hieraus ist zu ersehen, dass die mechanische Arbeit im Wärmemass kleine Werte enthält, und die genaue Berechnung zeigt das noch deutlicher.

Fast die einzige Form mechanischer Arbeit, die in der Thermochemie in Betracht kommt, ist die Überwindung eines gleichförmigen normalen Oberflächendrucks, wie er durch die Atmosphäre ausgeübt wird. Ist  $p$  dieser Druck und  $dv$  die Änderung des Volums, welche unter demselben stattfindet, so ist  $p dv$  die mechanische Arbeit oder Volumenergie und  $\frac{1}{42355} p dv$  der entsprechende Wärmewert.

Der gewöhnliche Atmosphärendruck (76 cm Quecksilber) ist gleich 1033 Gravitationseinheiten, da eine Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 qcm Querschnitt 1033 g wiegt. Einer Volumänderung von einem

Kubikcentimeter entspricht daher, da  $p = 1033$  und  $dv = 1$  ist, eine Wärmemenge von  $\frac{1033}{42355} = 0.02439$  kleinen Kalorien. Nun beträgt z.B. bei der Neutralisation von Kali mit Salzsäure in verdünnter Lösung die Volumänderung nahezu 20 ccm; der Wärmewert der entsprechenden äusseren Arbeit ist 0.5 kleine Kalorien oder  $0.005 K$ . Andererseits ist die Neutralisationswärme selbst gleich  $137 K$ . Man sieht daraus, dass die Vernachlässigung der äusseren Arbeit bei derartigen Versuchen vollkommen gerechtfertigt ist.

Bei Gasen beträgt dagegen die äussere Arbeit immerhin einen messbaren Teil der in Betracht kommenden Wärmetönungen. Es ist schon an früherer Stelle (I, 240) nachgewiesen worden, dass in der Gasgleichung  $p v = RT$ , wenn sie auf molekulare Mengen bezogen wird, die Konstante  $R$  für alle Gase den gleichen Wert, und zwar den Wert  $\frac{2 \text{ cal.}}{\text{Grad}}$  hat. Da nun ein Gas, wenn es bei einem beliebigen Druck  $p$  entsteht oder verschwindet, die äussere Arbeit  $p v$  leistet oder erleidet und  $p v = RT = 2T$  in kleinen Kalorien oder  $0.02 T$  in rationellen Kalorien ist, so ist von der Reaktionswärme, um sie von dem der äusseren Arbeit zuzuschreibenden Anteil zu befreien, die Wärmemenge  $0.02 T$ , also bei  $18^\circ$ , wo  $T = 291$ , die Wärmemenge  $5.82 K$  für jedes entstehende Molekulargewicht eines Gases in Abzug zu bringen und für verschwindende hinzuzufügen. Die Zahl ist unabhängig von dem Werte des Druckes  $p$ .

**22. Die Bildungswärme.** Von den Reaktionswärmen hat man einer Gruppe von jeher besondere Beachtung geschenkt; es sind diejenigen, welche sich auf die Verbindungen von den freien Elementen aus beziehen. Man nennt sie speziell Bildungswärmen und versteht darunter diejenigen Wärmemengen, welche frei werden, wenn sich die Elemente zur fraglichen Verbindung vereinigen. Wir sind bereits oben (S. 75) zu einem entsprechenden Ausdruck gelangt, indem wir die Energie der freien Elemente willkürlich gleich Null setzten: wir erhielten dann Gleichungen von der Form

$$\text{PbJ}^2 + 398 K = 0.$$

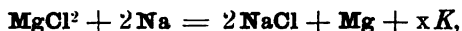
Der Wert  $398 K$  ist nun nichts, als die Bildungswärme des Jodbleies in dem bezeichneten Sinne. Es muss beachtet werden, dass man gewohnt ist, Bildungswärmen positiv zu rechnen, wenn beim Verbindungsvorgang Wärme frei wird und umgekehrt; ersteres findet beim Jodblei statt. Bringt man die obige Gleichung auf die Form

$$\text{PbJ}^2 = - 398 K,$$

so ist ersichtlich, dass man in Energiegleichungen die Formel der Verbindungen durch die Bildungswärme substituieren kann, aber unter Umkehrung des Zeichens.

Eine derartige Substitution wird sehr häufig vorgenommen, da sie in besonders bequemer Weise Reaktionen zu berechnen gestattet. Man braucht eben nur die Formelausdrücke der Energiegleichung durch die Bildungswärmen (mit umgekehrtem Zeichen) zu ersetzen, um auf kürzestem Wege unbekannte Bildungs- wie Reaktionswärmen zu berechnen.

Sei z. B. die Wärmemenge zu berechnen, welche bei der Zerlegung des Chlormagnesiums mit Natrium entwickelt wird, so setzen wir



Nun ist die Bildungswärme vom Chlormagnesium 1510 K, die von zwei Atomen Chlornatrium 3908 K. Machen wir die Substitution, wobei 2Na und Mg als freie Elemente gleich Null zu setzen sind, so folgt

$$-1510 = -3908 + x; x = 2398 K.$$

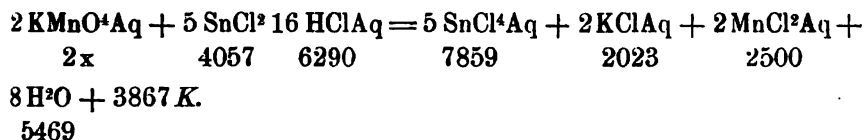
Wenn wir die merklich gemessenen Energieunterschiede zu dieser Rechnung hätten benutzen wollen, so wäre dazu erforderlich gewesen:

1. die Reaktionswärme  $\text{Na} + \text{H}^2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$ ,
2. die Neutralisationswärme  $\text{NaOH} + \text{HCl}$ ,
3. die Lösungswärme des Chlornatriums,
4. die Reaktionswärme  $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}^2 + 2\text{H}$ ,
5. die Bildungswärme der Salzsäure,
6. die Bildungswärme des Wassers,
7. die Lösungswärme des Chlormagnesiums.

Man sieht daraus, wie sehr die Benutzung der Bildungswärme die Rechnung abkürzt. Thatsächlich sind alle die angedeuteten Messungen erforderlich gewesen, um die Bildungswärme selbst zu ermitteln; die Benutzung der letzteren gestattet aber, diese Einzelheiten ein für allemal abzuthun und die Rechnung auf ihre kürzeste Form zu bringen.

In Worten lautet die Regel: Um die Wärmemenge, welche bei einer Reaktion auftritt, zu finden, zieht man die Summe der Bildungswärmen der Ausgangsstoffe von der Summe der Bildungswärmen der Produkte ab.

Auf ähnliche Weise kann man unbekannte Bildungswärmen berechnen, wenn man den fraglichen Stoff als Glied in einer Energiegleichung hat, in der die Bildungswärmen der übrigen Stoffe bekannt sind. Es handele sich z. B. um die Bildungswärme des Kaliumpermanganats. Bei der Reduktion derselben durch Zinnchlorür ergab sich

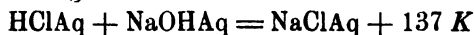


Setzt man die unter den einzelnen Formeln angegebenen Bildungswärmen mit umgekehrten Zeichen ein, so folgt

$$x = 1849 \text{ K.}$$

Die Berechnung aus den Einzelmessungen würde hier etwa zwanzig Gleichungen beanspruchen.

Bei der Ausrechnung derartiger Gleichungen hat man darauf zu achten, dass jede vollständig hingeschrieben wird, dass insbesondere hier die gebildeten oder verbrauchten Wassermengen neben dem Zeichen Aq nicht vernachlässigt werden dürfen. Setzt man in die Gleichung



nur die Bildungswärmen  $\text{HClAq} = 393 \text{ K}$  und  $\text{NaOHAq} = 1118 \text{ K}$  ein, so erhielte man für die Bildungswärme des gelösten Chlornatriums den ganzen falschen Wert  $1648 \text{ K}$ , da die Bildung des Wassers aus dem Wasserstoff der Salzsäure und dem Hydroxyl des Natrons nicht in Rechnung gebracht worden ist; in der Gestalt



gibt dagegen die Gleichung den richtigen Wert für die Bildungswärme  $964 \text{ K}$ .

**23. Andere thermochemische Bezeichnungen.** Die vorstehend entwickelte Methode, die Resultate thermochemischer Versuche auszudrücken, ist von den Forschern auf diesem Gebiete zwar gelegentlich angedeutet, nie aber systematisch entwickelt worden. Ich stehe nicht an, das für eine der Ursachen zu halten, warum die Thermochemie bisher noch wenig Gemeingut der Chemiker geworden ist. Denn jede etwas zusammengesetzte thermochemische Rechnung konnte nach den bisherigen Formeln nicht auf Grundlage eines einfachen, unzweideutigen Schemas entwickelt werden, sondern erforderte eine sorgfältige Detailierung der einzelnen Schritte, welche das Verständnis wesentlich erschwert. Indessen ist es erforderlich, die bisher üblichen Bezeichnungen kennen zu lernen.

Julius Thomsen bedient sich in seinen ausgedehnten Abhandlungen einer von ihm erfundenen Zeichensprache<sup>1)</sup>, welche den Vorzug grösster Kürze besitzt. Er schreibt diejenigen Stoffe, deren thermische Wechsel-

<sup>1)</sup> Pogg. 88, 354. 1853.

wirkung dargestellt werden soll, durch Kommas getrennt nebeneinander, schliesst alles in Klammern und verbindet diesen Ausdruck durch ein Gleichheitszeichen mit dem entsprechenden Zahlenwert in Kalorien. So bedeutet

$$(H, Cl) = 22001 \text{ cal.},$$

dass 1 g Wasserstoff mit 35.46 g Chlor verbunden 22001 kleine Kalorien entwickelt. Ähnlich giebt

$$(HJAq, O^3) = 42626 \text{ cal.}$$

an, dass eine wässrige Lösung von Jodwasserstoff bei der Oxydation durch freien Sauerstoff zu Jodsäure 42626 cal. entwickeln würde.

Diese Formulierung hat neben dem Vorzug der Kürze den Nachteil, dass zwar die reagierenden Stoffe namhaft gemacht sind, nicht aber das Produkt der Reaktion. Letzteres muss aus den Angaben erraten werden, was freilich in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit oder Zweideutigkeit möglich ist. Doch kommen auch Fälle vor, wo das Verfahren versagt, wie z. B.  $(SbCl^3, Aq) = 8010 \text{ cal.}$ , wo man nicht absehen kann, was sich bei der Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser bildet, ob Oxychlorid oder Hydroxyd. Thomsen charakterisiert derartige Fälle, indem er das Komma durch ein Kolon ersetzt ( $SbCl^3:Aq$ ), doch wird dadurch die Unsicherheit nicht aufgehoben, und es bedarf ergänzender Angaben.

Schwerer wiegt der andere Fehler, dass die Bezeichnungsweise zu keiner Rechenmethode, welche die Deduktionen kontrolliert, sich ausbilden lässt. Es bleibt bei verwickelteren Rechnungen nichts übrig, als sich die einzelnen Stufen ausführlich zu überlegen, bevor man die entsprechenden Ausdrücke aufstellen kann.

Auch wird weder der Aggregatzustand der reagierenden Stoffe, noch der des Produkts in der Formel dargestellt.

Die von Berthelot gebrauchte Darstellung seiner thermochemischen Zahlen besteht darin, dass er die betreffende Formelgleichung aufstellt und in derselben Linie, getrennt durch ein ..degage:, oder nur durch Punkte die entsprechende Wärmetönung angiebt. Bemerkungen über Aggregatzustände etc. werden in Klammern jeder Formel, wo erforderlich, beigelegt.

Es kann auf diese Weise alles, was für den gegebenen Vorgang von Belang ist, zur Darstellung gebracht werden; insbesondere sind die Anfangs- und Endzustände ausdrücklich angegeben. Zu Rechnungen ist die Methode ebensowenig geeignet, wie die von Thomsen.

**24. Ausführung kalorimetrischer Bestimmungen.** Obwohl die Aufgaben der Thermochemie und die Mittel zu ihrer Ausführung von

mannigfaltigster Art sind, so lassen sich doch einige allgemeine Angaben über typische Methoden und Apparate aufstellen. Denn von den zahllosen Reaktionen der Experimentalchemie eignet sich nur eine relativ geringe Anzahl zu thermochemischen Messungen, nämlich fast nur solche, welche in der kurzen Zeit einiger Minuten bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen. Dahin gehören vor allem die verschiedenen Phänomene der Salzbildung in wässrigen Lösungen, sowie alle Lösungs- und Verdünnungsvorgänge.

Eine zweite Klasse von thermochemischen Vorgängen sind die lebhaften Verbrennungen, welche dadurch, dass man sie in einem allseitig geschlossenen, von Wasser umgebenen Raume stattfinden lässt, gleichfalls der Messung bequem zugänglich werden. Auf diese beiden Formen lässt sich die grösste Zahl der thermochemischen Experimente zurückführen.

Für thermochemische Messungen in wässriger Lösung bedient man sich metallener oder gläserner Kalorimeter, am besten solcher von Platin. Ihre Form pflegt cylindrisch zu sein, und es ist vorgeschlagen worden, die Cylinder so zu gestalten, dass der Durchmesser der Basis gleich der Höhe wird. Alsdann hat nämlich der Cylinder die geringste Oberfläche im Verhältnis zu seinem Inhalte, und damit sollte auch die Ausstrahlung auf ein Minimum herabgedrückt werden. Indessen sind solche Kalorimeter thatsächlich weniger zweckmässig, als schmalere, denn die Oberfläche ist nur teilweise metallisch; nach oben ist das Gefäss offen, und dort erfolgt nicht nur die stärkere Ausstrahlung von einer Flüssigkeitsoberfläche, sondern es findet auch durch Verdunstung des Inhalts ein Wärmewechsel statt, welcher viel bedeutender ist, als der durch die Ausstrahlung bedingte. Aus diesem Grunde ist es offenbar vorteilhafter, die freie Oberfläche zu verringern und das Kalorimeter schlanker zu bauen, wie das denn in der Praxis auch fast ausnahmslos geschehen ist.

Handelt es sich um die Auflösung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes in der Flüssigkeit des Kalorimeters, so besteht der Versuch darin, dass man die Substanz möglichst auf die Temperatur des Kalorimeters bringt und dann den Vorgang einleitet. Durch einen Rührer wird für gleichförmige Verteilung der Stoffe wie der Wärme gesorgt. Dieser hat gewöhnlich die Form einer horizontalen Platte, die für den Durchgang des Thermometers u. s. w. passend durchbrochen ist, und wird senkrecht auf und ab bewegt. Zweckmässiger ist, den Rührer in der Form einer Schiffsschraube nahe am Boden des Kalorimeters anzubringen und ihm eine Rotationsbewegung zu erteilen. Man ver-

meidet dadurch, dass benetzte Teile immer wieder der Luft ausgesetzt werden und sich durch Verdunstung abkühlen. Ferner ist der mechanische Antrieb eines solchen Rührers viel bequemer auszuführen, und endlich bleibt der Raum des Kalorimeters freier.

Wenn die Reaktion zwischen zwei annähernd gleichen Flüssigkeitsmengen stattfinden soll, so muss die Temperatur jeder derselben im Augenblicke der Vermischung genau gemessen sein. Thomsen ordnet in diesem Falle über dem Kalorimeter ein kleineres Gefäss an, welches mit Rührer und Thermometer ausgestattet wird, wie das Kalorimeter, und lässt, nachdem die Temperatur beiderseits abgelesen ist, durch ein Ventil im Boden des oberen Gefässes die Flüssigkeit desselben in das untere strömen. Berthelot bringt die eine Flüssigkeit wie Thomsen in das Kalorimeter, die andere dagegen in einen dünnwandigen, breithalsigen Kolben, welcher innerhalb eines Schutzcyinders von innen versilbertem und poliertem Kupferblech steht. Nachdem die Temperatur festgestellt ist, wobei das Thermometer als Rührer dient, wird der Kolben mit einer hölzernen Zange erfasst und in das Kalorimeter entleert. Die Anordnung Thomsens verwirft er, weil die Flüssigkeit des oberen Gefässes beim Durchgang durch das Ventil ihre Temperatur ändern könnte. Dieser Einwand ist indessen unbegründet, da nach der Art, wie Thomsen seine Thermometer vergleichbar macht<sup>1)</sup>, ein derartiger Fehler eliminiert wird. Im Gegenteil erweist sich Thomsens Anordnung als genauer, was wohl wesentlich dadurch bedingt wird, dass dieser die Thermometer mit einem Fernrohr abliest, Berthelot dagegen mit blossem Auge.

25. **Das Quecksilberkalorimeter.** Von historischem Interesse, wenn auch gegenwärtig kaum mehr im Gebrauch, ist das Quecksilberkalorimeter von Favre und Silbermann<sup>2)</sup>. Das Instrument besteht aus einer geräumigen eisernen Hohlkugel, die mit Quecksilber gefüllt ist. In dasselbe senkt sich ein unten geschlossener Cylinder, in welchem die Reaktionen vorgenommen werden. Die dabei entwickelte Wärme teilt sich dem Quecksilber mit und dehnt es aus; die Ausdehnung wird durch die Bewegung des Quecksilbers in einer mit dem Inhalt der Hohlkugel kommunizierenden, eingeteilten Kapillarröhre gemessen. Der Ausschlag an derselben hängt nur von der Weite der Röhre und der Zahl der zugeführten Kalorien ab, nicht von der Grösse der Kugel und der Quecksilbermenge. Es ist schon erwähnt worden, dass der Apparat

<sup>1)</sup> Th. U. III, 341.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 36, 33. 1852.



sich beim Gebrauch als unzuverlässig erwiesen hat. Es wäre wünschenswert, dass die Eigenschaften des Instrumentes durch ein systematisches Studium genau untersucht würden, damit man die Fehlerquellen womöglich beseitigen könnte, denn der Apparat ist sonst bequem im Gebrauch und empfindlich in seinen Angaben.

26. Die Verbrennungskalorimeter. Das Kalorimeter zu Verbrennungen fester, flüssiger oder gasförmiger Körper in Gasen hat eine allmähliche Ausbildung von der unvollkommenen Gestalt, die es bei Dalton, Davy und Rumford besass, zu seiner gegenwärtigen durch Dulong, Despretz und namentlich Favre und Silbermann erhalten. Es besteht aus einem mit Wasser gefüllten Cylinder, in welchem die Verbrennungskammer eingesenkt ist; eine Anzahl Röhren, die zur Zuführung der erforderlichen Gase bestimmt sind, münden in dieselbe, und die Verbrennungsprodukte werden durch ein langes, schraubenförmig aufgewickelter Metallrohr abgeleitet, um alle Wärme an das Kalorimeterwasser abzugeben.

Der Apparat hat im Laufe der Zeit nicht viel Änderung erfahren. Thomsen nimmt die Metallteile aus Platin, und Berthelot hat gläserne Verbrennungskammern<sup>1)</sup> eingeführt, die ein sehr bequemes Beobachten des Vorganges gestatten.

Neben den langsamen Verbrennungen in einer Atmosphäre von Gas sind neuerdings einige andere Verbrennungsmethoden in Anwendung gekommen. Einmal die Explosionsmethode, bei welcher in einem geschlossenen, in das Kalorimeter eingesenkten Apparate ein geeignetes Gasgemenge durch einen elektrischen Funken zur Verpuffung gebracht wird. Dieselbe scheint zuerst in einem speziellen Falle von Andrews<sup>2)</sup> angewendet worden zu sein und hat neuerdings durch Berthelot<sup>3)</sup> in seiner „kalorimetrischen Bombe“ eine mannigfaltige Anwendung erfahren. Letzterer Apparat besteht aus einer metallenen Hohlkugel, in welcher das Gasgemenge komprimiert und nach Versenkung des Ganzen unter das Kalorimeterwasser zur Explosion gebracht wird. Der Apparat diente anfangs nur zur Verbrennung von Gasen. Später hat ihn Berthelot auch für flüssige und feste Körper verwendbar gemacht, sowie die Umstände ermittelt, unter denen stickstoff- und chlorhaltige Verbindungen verbrannt werden können. Die genauere Beschreibung des Apparates, welcher als eine bedeutende Bereicherung der thermochemischen Methoden bezeichnet werden kann, folgt weiter unten.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 5. 1878.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 32, 321. 1848.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 160. 1881.

Ein anderes Verfahren ist die Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff, speziell mit Kaliumchlorat, welches zuerst von Frankland<sup>1)</sup> benutzt, später von Stohmann<sup>2)</sup> und seinen Schülern entwickelt und angewandt wurde. Dabei wird der zu untersuchende Stoff mit Kaliumchlorat und indifferenten Verdünnungsmitteln (Bimsstein) zu einer Art von Feuerwerksatz gemengt und innerhalb eines Wasserkalorimeters zum Abbrennen gebracht. Die Einzelheiten des Verfahrens sind an den angeführten Stellen nachzusehen. Es hat den Vorzug, dass es Stoffe zu verbrennen gestattet, die nach anderen Methoden nicht untersucht werden können, da sie zu unregelmässig oder unvollständig verbrennen. Der Nachteil liegt darin, dass die Verbrennung nicht selten misslingt, und dass die erhaltenen Zahlen mit mannigfaltigen und erheblichen Korrekturen behaftet sind. Infolgedessen ist dieses Verfahren gegenwärtig fast ganz aufgegeben worden.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass in einigen Fällen auch das Bunsensche Eiskalorimeter zu thermochemischen Versuchen benutzt worden ist. Neben dem Vorzug der Genauigkeit auch bei kleinen Substanzmengen ist als Nachteil die subtile Behandlung zu nennen, welche das Instrument fordert, sowie die Notwendigkeit, dasselbe in einem kalten Raume aufzustellen, wodurch seine Verwendung auf die kalte Jahreszeit eingeschränkt wird. Zudem gestattet es nur bei der Temperatur 0° zu arbeiten, was häufig ein Vorteil, in gewissen Fällen aber ein grosser Nachteil ist.

**27. Die Temperaturmessung.** Der wichtigste und schwierigste Teil einer kalorimetrischen Bestimmung ist die Temperaturmessung. Man kann allerdings durch Verwendung enger Kapillaren und grosser Gefässe sehr empfindliche Thermometer herstellen und verwendet jetzt gewöhnlich solche, die in 0.02 Grad geteilt sind, also mit dem Fernrohr noch 0.002 Grad zu schätzen gestatten. Doch liegt die Schwierigkeit viel weniger im Mangel an Empfindlichkeit der Thermometer, als darin, dass das Kalorimeter in stetem Wärmeaustausch mit seiner Umgebung steht, wodurch das eigentliche thermische Ergebnis mehr oder weniger gestört wird. Der Fehler ist um so grösser, je kleiner das Kalorimeter ist, da die Grösse der Oberfläche im Verhältnis zum Inhalt in derselben Masse ungünstiger wird. Dieser Umstand ist häufig ausser Acht gelassen worden und hat mannigfaltige Unsicherheiten veranlasst. Berthelot hat diese Verhältnisse gelegentlich eingehender studiert<sup>3)</sup> und

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 32, 182. 1848.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 115. 1879.

<sup>3)</sup> Méc. chim. I, 198.

giebt an, dass mit der Grösse von einem halben Liter das zulässige Minimum gegeben sei, bei welchem die zufälligen Störungen noch unterhalb der durch die Genauigkeit der Temperaturmessung gegebenen Grenze bleiben. Thomsen benutzt gewöhnlich ein doppelt so grosses Kalorimeter, während früher, insbesondere von Graham und Andrews, unverhältnismässig viel kleinere Gefässe angewendet wurden.

Da der Wärmeaustausch durch Strahlung in dem Masse stärker erfolgt, als der Temperaturunterschied zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung grösser ist, muss darauf geachtet werden, dass beide möglichst übereinstimmende Temperatur haben. Andererseits ist es wünschenswert, alle kalorimetrischen Messungen bei möglichst gleichen Temperaturen auszuführen, da sie sonst nicht streng vergleichbar sind, und die Feststellung des Temperatureinflusses die Arbeit sehr erheblich ausdehnen würde. Thomsen benutzt deshalb ein Laboratorium mit regulirbarer Heizung und bringt die Zimmertemperatur möglichst nahe an 18°, bevor er seine Versuche anstellt. Berthelot, welcher auch in anderer Hinsicht die letzte Genauigkeit aufgibt, arbeitet zwischen ziemlich weiten Grenzen bei den zufälligen Temperaturen seines Laboratoriums.

Um die Strahlung möglichst zu beschränken, poliert man das Kalorimeter glänzend und stellt es in einen etwas weiteren, auf der Innenseite gleichfalls glänzend polierten Cylinder. Letzteren umgiebt Berthelot mit einem grossen Doppelgefäss aus Weissblech, dessen Zwischenräume mit Wasser gefüllt sind, Thomsen zieht die Anwendung von Metall- oder Papphüllen, zwischen denen sich nur Luft befindet, vor.

Die Methode, um die Temperaturmessungen von dem Einflusse der Strahlung zu befreien, rührt von Regnault her und ist bei einer früheren Gelegenheit (I, 571) bereits ausführlich geschildert; das dort beschriebene Verfahren wird fast ohne Änderung auch bei thermochemischen Versuchen angewandt. Auch ist hier, und zwar beim Gebrauch des Verbrennungskalorimeters, der Ort für die Anwendung des Rumfordschen Kunstgriffes (I, 571), die Temperatur zu Anfang des Versuches so tief unter der Umgebung zu halten, als sie später darüber steigt; Rumford hat in der That gerade bei seinen kalorimetrischen Heizwertbestimmungen die Methode zuerst benutzt.

Einzelheiten über die Behandlung der Thermometer und dergl. können hier nicht gegeben werden. Nur mag die von Pfaundler und Platter<sup>1)</sup> genauer untersuchte Trägheit der Bewegung des Quecksilber-

<sup>1)</sup> Pogg. 141, 539. 1870.

fadens bei feinen Thermometern Erwähnung finden. Sie besteht darin, dass dasselbe Thermometer dieselbe Temperatur nicht gleich angiebt, wenn es einmal diese aufsteigend, das andere Mal absteigend erreicht; im ersten Falle bleibt es zu niedrig, im anderen Falle zu hoch stehen, und zwar ist der mögliche Fehler im letzteren Falle weit grösser. Die Erscheinung erklärt sich durch die kapillaren Bewegungshindernisse des Fadens, welche die Elastizität des Gefässes bald in einem, bald im anderen Sinne beanspruchen. Gelindes Anklopfen unmittelbar vor der Ablesung verringert den Fehler auf ein sehr kleines Mass.

Über die Veränderlichkeit der Quecksilberthermometer durch starke Temperaturwechsel, sowie durch die langsame Wirkung des äusseren Luftdruckes sind die Spezialwerke und -abhandlungen nachzusehen.

**28. Berechnung thermochemischer Messungen.** Die Zahl der bei einer thermochemischen Reaktion entwickelten Kalorien erhält man, wenn man die Wärmekapazität des Kalorimeters mit der (korrigierten) Temperaturänderung multipliziert. Um die Berechnung auf die oben (S. 73) angegebenen Einheiten durchzuführen, ist noch die obige Zahl im Verhältnis der wirklich angewandten zu der durch das Formelgewicht gegebenen Gewichtsmenge der wirkenden Stoffe zu vergrössern resp. verkleinern.

Was die Wärmekapazität des Kalorimeters anlangt, so hat man zunächst den Wasserwert (I, 570) des Gefässes, Rührers, Thermometers sowie sämtlicher anderen Teile, welche die Temperaturänderungen mitmachen, in bekannter Weise zu bestimmen oder zu berechnen. Ferner muss man die spezifische Wärme der Flüssigkeit kennen, wenn diese nicht Wasser ist. Da man die spezifische Wärme von Lösungen nicht aus denen des Lösungsmittels und des Gelösten ableiten kann, so müsste sie eigentlich in fast allen Fällen neu bestimmt werden. Die Thermochemiker haben bisher von dieser erheblichen Erschwerung abgesehen und sich durch Annahmen geholfen, welche ohne Kenntnis der fraglichen Zahlen dennoch annähernd genaue Rechnungen gestatten. Thomsen setzt die Wärmekapazität seiner Lösungen gleich der des in ihnen enthaltenen Wassers. Die Annahme, welche Thomsen selbst eingehend geprüft hat, ist zwar in den seltensten Fällen ganz richtig, die Abweichungen von derselben sind aber bald positiv, bald negativ und bei den verdünnten Lösungen, um die es sich hier fast ausschliesslich handelt, stets nur klein.

Ein Urteil über die Zulässigkeit eines solchen Verfahrens erhält man, wenn man die bereits früher (I, 597) mitgeteilten Werte der Molekularwärmen wässriger Lösungen und ihrer Unterschiede gegen

die des enthaltenen Wassers nachsieht; weiteres Material geben die gleichfalls (I, 599) mitgeteilten Daten von Marignac. Aus beiden ist ersichtlich, dass die Unterschiede meist nicht ein Prozent erreichen und nur in extremen Fällen grösser sind. Die Genauigkeit kalorimetrischer Bestimmungen ist wechselnd, häufig aber grösser, so dass immerhin nicht zu leugnen ist, dass durch die angegebene Rechenpraxis die Zahlen etwas beeinträchtigt werden.

Die Berechnung der beobachteten Wärmeeffekte  $Q$  erfolgt nun nach der Formel

$$Q = (t_c - t_a) a + (t_c - t_b) (b + p),$$

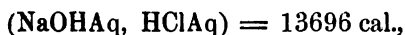
wo  $t_a$  die Temperatur der ausserhalb des eigentlichen Kalorimeters befindlichen Substanz,  $t_b$  die der im Kalorimeter befindlichen und  $t_c$  die korrigierte Endtemperatur nach der Reaktion darstellt;  $a$  ist das kalorimetrische Äquivalent der ersten,  $b$  das der zweiten Substanz (beim Mischungskalorimeter also der Wassergehalt der benutzten Lösungen). Mit  $p$  ist endlich der Wasserwert des Kalorimeters bezeichnet.

So ist z. B. die Neutralisationswärme der Salzsäure mit Natron von Thomsen gleich 13736 cal. gefunden worden, indem er je  $\frac{1}{8}$  Formel-

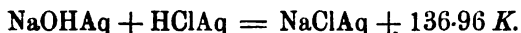
gewicht oder  $\frac{1}{4}$  Äquivalent einer Lösung von der Zusammensetzung

$\text{Na}_2\text{O} + 200\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}^2\text{Cl}^2 + 200\text{H}_2\text{O}$  aufeinander wirken liess. Die Lösung im Kalorimeter hatte die Temperatur  $18^\circ 610$ , die im oberen Gefäss  $18^\circ 222$ , nach der Mischung war die korrigierte Endtemperatur  $22^\circ 169$ . Die Lösungen hatten somit Temperaturerhöhungen von  $3^\circ 559$  resp.  $3^\circ 947$  erfahren. Multipliziert man diese mit dem Wassergewicht 450 g ( $= \frac{1}{8} \times 200\text{H}_2\text{O}$ ), wobei für die erste Lösung noch der Wasser-

wert des Kalorimeters, 13 g, hinzuzufügen ist, so erhält man  $1648 + 1776 = 3424$  cal. und durch Multiplikation mit 4 (da  $\frac{1}{4}$  Äq. benutzt war) 13696 cal. als Neutralisationswärme von einem Äquivalent Natron mit einem Äquivalent Salzsäure, oder nach Thomsens Schreibweise



nach der meinigen



Von Thomsens Weise weicht Berthelot insofern ab, als er die Wärmekapazität seiner Lösungen nicht nach dem Gewicht des Wassers, sondern nach dem Gesamtvolum bestimmt. Er verwendet daher auch nicht, wie Thomsen, Lösungen, die nach bestimmten Verhältnissen der

Formelgewichte zusammengesetzt sind, sondern solche, wie sie in der Massanalyse gebräuchlich sind, die ein Formelgewicht gelöster Substanz in einem Liter, resp. einem Multiplum oder Submultiplum davon enthalten. Berthelot zeigt, dass in einzelnen Fällen die nach dieser Rechnungsweise erreichte Annäherung an die Wahrheit etwas grösser ist, als nach der von Thomsen geübten Methode, in anderen Fällen ist es indessen umgekehrt. Im ganzen ist Berthelots Methode bequemer in der Anwendung, Thomsens präziser in den Definitionen.

## **Zweites Kapitel. Spezielle Thermochemie der Nichtmetalle.**

**Vorbemerkungen.** In den nachfolgenden vier Kapiteln habe ich alle thermochemischen Daten, soweit sie mir zugänglich waren, zusammengestellt. Ich habe mich bemüht, stets die wirklich gemessenen Zahlen aufzunehmen; leider ist das nicht überall möglich, da mehrere Forscher nur die Resultate ihrer Rechnungen mitgeteilt haben. Fortgelassen sind solche Messungen, welche nicht die Kenntnis der Bildungswärmen bestimmter Verbindungen zum Zwecke hatten, sondern in anderer Rücksicht, insbesondere zur Erledigung von Affinitätsproblemen, angestellt worden sind, dieselben werden ihre Besprechung in einem anderen Teile des Werkes erfahren.

Den Rechnungen, in welche verschiedene thermochemische Daten eingehen, habe ich im allgemeinen die Zahlen von Thomsen, soweit solche vorhanden sind, zu Grunde gelegt; die von anderen Autoren herrührenden Daten sind daher sämtlich umgerechnet. Dies geschah; obwohl ich in einzelnen Fällen andere Messungen für genauer halte, weil Thomsens Zahlen sämtlich bei einer und derselben Temperatur, 18° C., bestimmt wurden und daher unbedingt vergleichbar sind. Auch ist es unzweifelhaft, dass im allgemeinen von den neueren Thermochemikern Thomsen in diesem Gebiete den höchsten Grad der Genauigkeit erreicht hat. Darnach wird, wenn eines der thermochemischen Daten sich in der Zukunft als falsch erweist, die Korrektur leicht auszuführen sein.

Als Einheit ist überall die rationelle Kalorie,  $K = 100 \text{ cal.}$  (S. 72), benutzt worden. Um das umfangreiche Material bequem benutzbar zu machen, habe ich es nach Stoffen geordnet, indem im zweiten Kapitel die Nichtmetalle und ihre Verbindungen, im vierten die Metalle und im fünften die organischen Verbindungen behandelt sind. Da indessen die Salzbildung in der Thermochemie eine besonders wichtige Stellung

einnimmt, habe ich sie in einem besonderen Kapitel allgemein besprochen und dieses zwischen die Nichtmetalle und die Metalle eingeordnet.

### § 1. Sauerstoff.

1. Die spezifische Wärme des Sauerstoffes ist von Regnault bei konstantem Drucke gleich 0.2175 gefunden worden. Eine Molekel  $O^2 = 32$  g braucht daher zur Erwärmung um einen Grad 0.0696 K; eine Abhängigkeit von der Temperatur ist innerhalb des untersuchten Gebietes ( $0^\circ$  bis  $300^\circ$ ) nicht vorhanden. Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen ist gleich dem der Luft, 1.402; bei konstantem Volum bedarf daher  $O^2$  zur Erwärmung um jeden Grad 0.0498 K. Für Temperaturen bis  $2000^\circ$  geben Mallard und Le Chatelier (s. w. u.) die Formel  $0.05 + 0.0000062 t^2$  und zwischen  $2000^\circ$  und  $4500^\circ$  Berthelot und Vieille den Ausdruck  $0.067 + 0.000016 (t - 2800)$ .

2. Ozon. Durch den Einfluss elektrischer Entladungen, sowie unter mannigfaltigen anderen Umständen verwandelt sich der Sauerstoff  $O^2$  in Ozon,  $O^3$ , dessen Molekulargewicht von Soret sichergestellt wurde. Mit dieser Zustandsänderung ist eine Energieänderung verbunden, die von mehreren Autoren zu messen versucht worden ist. Da das Ozon viel energiereichere chemische Wirkungen ausübt, als der gewöhnliche Sauerstoff, indem er Körper oxydiert (z. B. Silber), die gegen den letzteren ganz indifferent sind, so lässt sich von vornherein vermuten, dass der Energieinhalt ein grösserer ist, als der des Sauerstoffes  $O^2$ . Die Versuche von Woods<sup>1)</sup>, welche das Gegenteil beweisen sollen, sind ganz ungenügend.

Zuerst scheint Hollmann<sup>2)</sup> diesen Energieunterschied gemessen zu haben, indem er dieselben Stoffe in gewöhnlichem und ozonisiertem Sauerstoff verbrannte und aus den Unterschieden die bei der Umwandlung von Ozon in Sauerstoff freiwerdende Wärmemenge erschloss. Näheres über die Versuche liegt mir nicht vor; ich bin daher nicht in der Lage, über die Ausführung der jedenfalls höchst schwierigen Bestimmungen etwas anzugeben. Hollmann findet, dass pro Gramm Ozon 355.5 cal. bei der Umwandlung in Sauerstoff frei werden; dies gäbe für  $O^3 = 48$  g

$$2 O^3 = 3 O^2 + 2 \times 171 K.$$

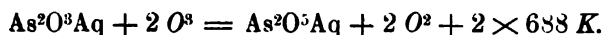
Weit zuverlässiger ist die Methode, nach welcher Berthelot<sup>3)</sup> dieselbe Grösse bestimmte. Ozon oxydiert eine angesäuerte Lösung von

<sup>1)</sup> J. B. 1864, 132.

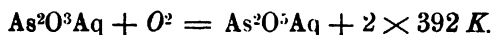
<sup>2)</sup> J. B. 1868, 136 nach Arch. néerland. 3, 260. 1868.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 10, 162. 1876.

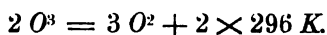
arseniger Säure leicht zu Arsensäure, während Sauerstoff ohne Einwirkung ist. Die Oxydation erfolgt nach dem Schema  $\text{AsO}^3\text{H}^3 + \text{O}^3 = \text{AsO}^4\text{H}^3 + \text{O}^2$ ; auf 30.3 und 51.9 mg Sauerstoff wurden 118.2 und 223.7 cal. entwickelt, auf 16 g daher 628 und 688 K. Berthelot hält den letzteren Wert für genauer



Durch anderweitige Versuche (s. w. u.) ist festgestellt, dass, wenn arsenige Säure durch gasförmigen Sauerstoff zu Arsensäure oxydiert wird, 392 K frei werden.

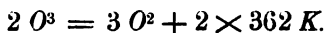


Das giebt durch Subtraktion



Über eine kurze Notiz von Dewar<sup>1)</sup>, die nicht verwertbar ist, muss hinweggegangen werden.

In neuerer Zeit ist das Problem sehr eingehend von E. Mulder und van der Meulen<sup>2)</sup> studiert worden. Die Autoren wendeten zum Teil die Methode von Berthelot an, zum Teil eine direkte, die auf der Zersetzung des Ozons durch Berührung mit Platinschwarz beruht. Mulder hatte früher<sup>3)</sup> die Bildungswärme des Ozons zu  $2 \times 228 \text{ K}$  angegeben. Versuche, die er mit van der Meulen nach der Methode von Berthelot machte, gaben  $2 \times 324 \text{ K}$ . Später hat sich van der Meulen<sup>4)</sup> allein mit der Frage weiter beschäftigt und dabei die Zersetzung des Ozons durch Platinschwarz benutzt. In drei Versuchen wurden  $2 \times 353$ , 360, 365 Mittel  $2 \times 359 \text{ K}$  beobachtet. Hierzu müssen noch rund 3 K addiert werden, um die Zahl mit den früheren vergleichbar zu machen, weil hier (s. w. u.) in diesem Betrage äussere Arbeit infolge der Umwandlung von Ozon in Sauerstoff geleistet wird; der endgültige Wert ist also



Die Zahl ist viel grösser, als der von Berthelot, wie von dem Autor selbst gefundene Wert nach dem Verfahren mit arseniger Säure. Auf welcher Seite der Fehler liegt, ist noch auszumachen.

3. Zu der gefundenen Zahl ist noch folgende Bemerkung zu machen: Wenn sich Ozon in Sauerstoff verwandelt, vergrössert sich das Volum wie 2 zu 3. Nach den Auseinandersetzungen auf S. 80 ist der Volumzunahme um ein halbes Molekularvolum entsprechend, die Wärmeent-

<sup>1)</sup> B. 1876, 1135.

<sup>2)</sup> Réc. tr. P-B. 1, 65, 73. 1882.

<sup>3)</sup> B. 15, 511. 1882.

<sup>4)</sup> Réc. tr. P-B. 2, 69. 1883.



wicklung um  $2.9\text{ K}$  kleiner, wenn die Umwandlung bei dem konstanten Druck einer Atmosphäre erfolgt, als wenn sie bei ungeändertem Volum vor sich geht.

## § 2. Wasserstoff und seine Verbindungen.

1. **Wasserstoff.** Regnault hat die spezifische Wärme des Wasserstoffs, dem Gewichte nach bezogen auf Wasser, gleich  $3.400$  gefunden; die Atomwärme desselben beträgt daher  $0.0340\text{ K}$  pro Grad, die Molekularwärme  $0.0680\text{ K}$ . Eine Abhängigkeit dieser Werte vom Druck oder von der Temperatur hat sich nicht feststellen lassen.

Freier Wasserstoff wird aus mehrfachen Gründen als der Formel  $\text{H}^2$  entsprechend angesehen. Da nun bei jeder Bildung einer Wasserstoffverbindung die beiden Atome der Molekel voneinander getrennt werden müssen, so wäre es von Interesse, die dazu erforderliche Energie kennen zu lernen. Auf einem allerdings ziemlich hypothetischen Wege ist von E. Wiedemann<sup>1)</sup> eine derartige Messung versucht worden. Derselbe fand, dass zur Umwandlung des Bandenspektrums, welches der Wasserstoff bei schwachen elektrischen Entladungen zeigt, in das Linienspektrum eine ganz bestimmte Quantität Energie pro Gramm Wasserstoff nötig sei. Erinnt man sich der einigermassen wahrscheinlichen Hypothese, nach welcher der Umwandlung der Spektra ein Zerfall der Doppelmolekeln in einfache entspricht, so kann man die fragliche Energie als die zu diesem Vorgang erforderliche, oder eine ihr nahe stehende, ansehen. Indem E. Wiedemann nun feststellte, dass einem Gramm Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur  $1283\text{ K}$  zugeführt werden müssen, um das Linienspektrum zu erzeugen, berechnete er die Zerlegungswärme der Wasserstoffmolekel zu  $1260\text{ K}$ .

Obwohl dieses Ergebnis noch in der Grundannahme, dass das Bandenspektrum den Molekeln, das Linienspektrum den getrennten Atomen zukomme, hypothetischen Charakter trägt, so hat es doch als ein Schritt zur Lösung der wichtigen Frage nach der Verbindungswärme gleichartiger Atome zu Molekeln immerhin Anspruch auf Beachtung. Freilich stellt die Zahl nicht die eigentliche Zersetzungswärme bei konstanter Temperatur dar, sondern die gesamte Wärmemenge, welche dem Wasserstoff von  $0^\circ$  ab zuzuführen ist, um ihn erstens auf die Zersetzungstemperatur zu erwärmen und alsdann zu zersetzen. Setzt man hypothetisch die Zersetzungstemperatur auf  $4000^\circ$ , so würden zur Erwärmung bis dahin bei konstantem Volum  $345\text{ K}$  nötig sein.

<sup>1)</sup> Wied. 10, 233 u. 253. 1880 und 18, 509. 1883.

Die hypothesenfreie Ermittlung der entsprechenden Trennungswärme beim Joddampf ist von Boltzmann (s. w. u.) ausgeführt worden.

2. **Wasser.** Die thermischen Konstanten des Wassers haben wie seine anderen vielfach als Norm gedient, wie der Gefrier- und Siedepunkt und die spezifische Wärme; über letztere findet sich das Genauere früher (I, 577). Hier sind die Messungen über die spezifische Wärme im festen und gasförmigen Zustande, sowie die latente Schmelz- und Verdampfungswärme mitzuteilen.

Regnault fand die spezifische Wärme des Eises zwischen  $-78^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  gleich 0.474; die Atomwärme beträgt daher 0.0853  $K$  pro Grad. Die von älteren Autoren bestimmten Werte kommen dem obigen ziemlich nahe, sind aber sämtlich etwas grösser. So fand Desains 0.573, Person 0.504, Hess 0.533. Da diese sämtlich zwischen engeren Temperaturgrenzen, also bei höherer Anfangstemperatur gearbeitet haben, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die spezifische Wärme des Eises von der Temperatur abhängig ist, und zwar mit derselben wächst.

Die spezifische Wärme des Wasserdampfes ist von Regnault gleich 0.4805 unabhängig von der Temperatur gefunden worden. Die Molekularwärme beträgt 0.0865  $K$  pro Grad, liegt also der des Eises sehr nahe.

Die latente Schmelzwärme des Eises ist von verschiedenen Autoren ziemlich übereinstimmend angegeben worden; Prevostaye und Desains 79.01, Regnault 79.15, Person 80, Hess 80.34, Bunsen 80.03 cal. Die Zahl von Bunsen bezieht sich auf die mittlere spezifische Wärme zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ , die der anderen Autoren sind bei Zimmertemperatur bestimmt. Zur Reduktion der einen auf die anderen fehlt noch die genaue Kenntnis der spezifischen Wärme des Wassers. Wir können indessen mit geringer Abweichung von der Wahrheit die runde Zahl 80.0 cal. annehmen. Die molekulare Schmelzwärme beträgt dann 14.4  $K$ .

Für die andere Zustandsänderung, die Verdampfung, besitzen wir sehr sorgfältige Bestimmungen von Regnault. Dieser fand, dass um Wasser von  $0^{\circ}$  in Dampf von  $t^{\circ}$  zu verwandeln, pro Gramm ( $606.5 + 0.305 t$ ) cal. nötig sind. In unseren Einheiten beträgt dies ( $109.2 + 0.0549 t$ )  $K$ . Geht man von Wasser aus, welches die Temperatur  $t'$  besitzt, so sind  $0.18 t' K$  in Abzug zu bringen; speziell für  $100^{\circ}$  beträgt die Verdampfungswärme daher 96.7  $K$ . Auf die Änderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur ist diesen grossen Werten gegenüber keine Rücksicht zu nehmen.

Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ist als eine wichtige thermochemische Konstante häufig bestimmt worden. Ziemlich weit von der Wahrheit entfernt sich die Angabe des Despretz<sup>1)</sup>, dass 1 g Sauerstoff beim Verbrennen mit Wasserstoff 2578 cal. gebe. Für  $O = 16$  machte das 412 K, ein Wert, der um  $\frac{1}{3}$  zu klein ist. Die Notiz aus den hinterlassenen Papieren von Dulong<sup>2)</sup>, dass 1 l Wasserstoff im Mittel 3107 cal., also, 1 l Wasserstoff gleich 0.08958 g gesetzt, 2 g Wasserstoff 694 K entwickeln, kommt dagegen der Wahrheit sehr nahe. Dasselbe gilt für die Werte von Hess<sup>3)</sup> und Grassi<sup>4)</sup> 696 K und 693 K.

Der Zeitfolge nach wäre jetzt eine Arbeit von Andrews zu erwähnen, doch soll dieselbe wegen der anderen Methode später besprochen werden. Offene Verbrennungen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck haben noch Favre und Silbermann, Thomsen und Schuller und Wartha gemacht.

Erstere<sup>5)</sup> fanden die Bildungswärme von 18 g Wasser im Mittel von 6 Versuchen 689.2 K bei etwa 8° C.

J. Thomsen<sup>6)</sup> erhielt in drei mit grosser Sorgfalt angestellten Messungen für 18 g Wasser 683.9, 684.7, 682.3, Mittel 683.8 K. Alle genannten Autoren haben mit dem Wasserkalorimeter gearbeitet.

Schuller und Wartha<sup>7)</sup> benutzten das von ihnen verbesserte Bunsensche Eiskalorimeter und erhielten für die Bildung von 18 g Wasser 684.2 K im Mittel von fünf gut stimmenden Versuchen. Ihre Kalorie ist die mittlere zwischen 0° und 100°.

Ausser diesen Bestimmungen sind noch die von Andrews, v. Than und Berthelot nach einer abweichenden Methode ausgeführten zu erwähnen. Dieselben verpufften Knallgas in geschlossenen Gefässen. Hierbei fällt die Wärmeentwicklung geringer aus, weil die bei offener Verbrennung von aussen geleistete Arbeit, dem Verschwinden des Gasvolums entsprechend ausbleibt. Zudem bleibt, was bis auf Berthelot nicht beachtet wurde, bei der Verpuffung im geschlossenen Gefässe nach der Kondensation eine bestimmte, von der Temperatur abhängige Dampfmenge gasförmig, deren latente Dampfmenge gleichfalls in Rechnung zu ziehen ist.

Andrews<sup>8)</sup> erhielt für 1 l Wasserstoff bei der Verpuffung im Mittel von vier Versuchen 3036 cal., also für 2 g 677.7 K. Hierzu kommt für die äussere Arbeit  $\frac{3}{2} \times 5.82 = 8.7$  K. Ferner ist bei Andrews' Ver-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. 37, 180. 1828. <sup>2)</sup> C. r. 7, 871. 1838; Pogg. 45, 461. 1838.

<sup>3)</sup> Pogg. 53, 499. 1841.

<sup>4)</sup> Journ. de pharm. 8, 170. 1845.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 399. 1842.

<sup>6)</sup> Pogg. 148, 368. 1873 u. Th. U. II, 44.

<sup>7)</sup> Wied. 2, 359. 1877.

<sup>8)</sup> Phil. Mag. 32, 321. 1848; Pogg. 75, 27. 1848.

suchstempcratur,  $20^{\circ}$ , der Dampfdruck des Wassers 1.74 cm. In dem Raume, den 18 g Knallgas eingenommen hatten, 33.6 l, bleiben somit  $\frac{1.74}{76} \cdot 33.6 \times 0.805 = 0.619$  g Wasser gasförmig, wo 0.805 g das Gewicht von einem Liter Wasserdampf bei  $0^{\circ}$  und 76 cm ist. Die Kondensationswärme von 1 g Wasser bei  $20^{\circ}$  ist 613 cal. = 6.13 K; somit sind noch 3.8 K hinzuzufügen, und das Gesamtresultat wird  $677.7 + 8.7 + 3.8 = 690.2$  K.

Bei den Versuchen von Than<sup>1)</sup>, welche bei  $0^{\circ}$  im Eiskalorimeter stattfanden, ist die letzte Korrektion im Verhältnis 1.74 zu 0.457 zu verkleinern, dem kleineren Dampfdruck des Wassers entsprechend. Erhalten wurden in fünf Versuchen 0.0293 cal. pro ccm Knallgas, also 680.9 K für 18 g. Die Korrekctionen betragen  $8.7 + 1.0$  K, so dass als Endwert 691.1 K erfolgt.

In neuerer Zeit ist Than<sup>2)</sup> auf seine Versuchsmethode zurückgekommen und hat sie sehr verfeinert. In fünf Versuchsreihen gelangt er zu dem Resultat, dass 2 g Wasserstoff 838.548 g Eis schmelzen, wenn sie mit Sauerstoff im geschlossenen Raume verbrennen. Da die latente Wärme des Eises nicht sehr genau bekannt ist, so lässt sich diese Zahl in gewöhnlichen Kalorien nicht scharf ausdrücken. Nach dem Wert von Bunsen beträgt sie 671.1 K, nach dem von Regnault 663.7 K. Addiert man hierzu die erforderlichen Korrekctionen, so folgt 680.3, resp. 672.9 K.

Than hat bei der Reduktion der bei konstantem Volum beobachteten Werte auf konstanten Druck andere Resultate erhalten auf Grund von Überlegungen, deren Unrichtigkeit von Schuller im Laufe einer Polemik<sup>3)</sup> zwischen beiden nachgewiesen worden ist. Die Berücksichtigung der Dampfwärme des im Vakuum verbliebenen Wasserdampfes haben beide Autoren übersehen.

Dem letzteren Umstand, der indessen nur geringen Einfluss hat, hat Berthelot<sup>4)</sup> Rechnung getragen, welcher in seiner kalorimetrischen Bombe 692 K beobachtete.

Als endgültigen Wert wollen wir den von Thomsen, sowie den von Schuller und Wartha ansehen und ihn auf 684 K festsetzen. In dieser Zahl ist die der äusseren Arbeit entsprechende Wärme enthalten, sie beträgt, wie erwähnt, 8.2 K. Für weitere Rechnungen behalten wir

<sup>1)</sup> B. 10, 974. 1877;      <sup>2)</sup> Wied. 13, 84. 1881.

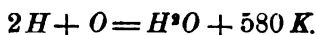
<sup>3)</sup> Wied. 14, 226; ib. 14, 398; ib. 15, 292.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 177. 1881.

indessen den obigen Wert bei, da sämtliche Zahlen, mit welchen dieses Datum zu verbinden ist, gleichfalls die äussere Arbeit enthalten. Somit ist endgültig



Die Summe der Atomwärme von  $2H + O$  beträgt  $0.0680 + 0.0348 = 0.1028 K$  pro Grad, während die Molekularwärme des Wassers  $0.1800$  ist. Daher muss (S. 79) die Verbindungswärme um  $0.0772 K$  pro Grad abnehmen; bei  $100^{\circ}$  beträgt sie nur  $676.3 K$ . Für gasförmiges Wasser bei  $100^{\circ}$  ist die Verbindungswärme viel kleiner, da die Verdampfungswärme  $96.7 K$  beträgt, so bleiben für die erste nur  $580 K$ . Es ist also



Der Einfluss der Temperatur auf diesen Wert ist gering.

Wenn Knallgas von  $0^{\circ}$  verpufft, so bringen die entwickelten  $684 K$  eine erhebliche Temperatursteigerung hervor, die sich unter bestimmten Voraussetzungen berechnen lässt. Denkt man sich diese Wärme ausschliesslich zur Temperaturerhöhung des entstandenen Wassers verwendet, so würden zunächst für die Verwandlung derselben in Wasserdampf von  $100^{\circ}$   $96.7 K$  verbraucht werden. Die Molekularwärme des letzteren beträgt bei konstantem Druck  $0.0865 K$ ; die übrigen  $587.3 K$  würden also, vorausgesetzt, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die spezifische Wärme des Wasserdampfes hat, noch eine weitere Temperatursteigerung von  $\frac{587.3}{0.0865} = 6785^{\circ}$ , also im ganzen auf  $6885^{\circ}$ , bewerk-

stelligen, und dies wäre die Verbrennungstemperatur des Knallgases.

Indessen ist die Temperatur der Knallgasflamme lange nicht so hoch, sie übersteigt nicht  $2000$  und einige hundert Grade. Die Ursache liegt in dem Zerfall des Wasserdampfes bei sehr hohen Temperaturen. Durch unmittelbare Versuche hat Deville gezeigt, dass Wasserdampf bei Temperaturen über  $2000^{\circ}$  sich zum Teil in seine Bestandteile, freien Sauerstoff und Wasserstoff, spaltet, und Bunsen<sup>1)</sup> hat durch Druckmessungen nachgewiesen, dass bei der Explosion im geschlossenen Raume, wo die theoretische Verbrennungstemperatur noch höher ausfällt, der Druck nur etwa ein Drittel von dem beträgt, welcher der vollständigen Verbrennung entsprechen müsste. Indem die Elemente des Wasserdampfes sich bei Temperaturen, die erheblich über  $2000^{\circ}$  liegen, nicht mehr verbinden können, steigert sich auch die Verbrennungstemperatur nicht weiter, wenn dieser Punkt erreicht ist, sondern die Verbrennung

<sup>1)</sup> Gasom. Meth. 315.

schreitet erst fort, wenn eine bestimmte Wärmemenge durch Strahlung oder Leitung abgeführt ist.

Geht die Verpuffung im geschlossenen Raume vor sich, so fällt der für die äussere Arbeit erforderliche Anteil weg, und die theoretische Verbrennungstemperatur wird höher. Einerseits ist von der Dampfwärme der Teil, welcher der äusseren Arbeit entspricht, abzuziehen, andererseits kommt die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Volum, die viel kleiner ist, als die bei konstantem Druck, in Betracht. Ich verzichte auf die Ausrechnung, da von derselben hier keine Anwendung gemacht werden soll.

Setzt man dem Knallgase irgend welche anderen Gase zu, so wird eine niedrigere Temperatur erreicht, die man berechnet, indem man die Verbindungswärme durch die gesamte Wärmekapazität des Gemenges dividiert. Beträgt der Zusatz so viel, dass die Temperatur  $2000^{\circ}$  bis  $2500^{\circ}$  nicht übersteigt, so ist die Verbrennung vollständig, und die erreichte Temperatur ist umgekehrt proportional der Wärmekapazität des Gemenges von Wasserdampf und fremdem Gase. Die Temperatur aber lässt sich aus dem im Moment der Explosion beobachteten Druck ableiten nach der Gleichung  $p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ , nachdem eine Korrektion für die Abkühlung durch die Wände des Apparates angebracht ist. Man hat darin ein Mittel, die Wärmekapazität von Gasen bis etwa  $2000^{\circ}$  hinauf kennen zu lernen.

Mallard und Le Chatelier<sup>1)</sup> haben in einem eisernen Cylinder Gasgemenge explodieren lassen und die dabei auftretenden Drucke mittels eines Metallmanometers gemessen. Sie haben dadurch zunächst festgestellt, dass gleiche Volume von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd zu dem Knallgas hinzugefügt gleiche Endtemperaturen ergeben, dass also ihre Wärmekapazitäten bis  $2000^{\circ}$  ebenso gleich bleiben, wie sie es zwischen  $0^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  sind. Für den Wasserdampf ergab sich dagegen eine relative Zunahme mit steigender Temperatur; die Autoren geben für die molekulare Wärmekapazität bei konstantem Druck  $0.0591 + 0.0000367 t - 0.0000000155 t^2$ .

Mit Hilfe weiterer Messungen wurde endlich ermittelt, dass die Molekularwärme der oben genannten zweiatomigen Gase bei konstantem Volum zwar gleich bleibt, aber nicht von der Temperatur unabhängig ist. Dieselbe wird in unseren Einheiten dargestellt durch  $0.05 + 0.0000062 t^2$ , so dass bei  $2000^{\circ}$  etwa der anderthalbfache Wert erreicht ist.

<sup>1)</sup> C. r. **93**, 1014. 1881. Die ausführliche Mitteilung Ann. des Mines 1883 ist mir nicht zugänglich.

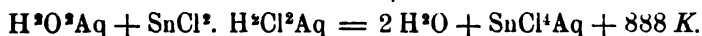
Später sind ähnliche Versuche mit etwas anderer Massmethode von Vieille<sup>1)</sup> angestellt und gemeinschaftlich mit Berthelot<sup>2)</sup> fortgeführt worden. Die Ergebnisse sind im wesentlichen dieselben, doch wurden die Versuche bis auf Temperaturen von 4400° ausgedehnt. Selbst bis dahin bewährte sich die nahe Gleichheit der Wärmekapazitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd; nur erscheint die des Sauerstoffs um etwa 1½ Prozent grösser. Die Autoren geben die Formel  $0.067 + 0.000016 (t - 2800)$ , die zwischen 1600° und 4500° gültig ist.

Wasserdampf zeigt, wie schon Mallard und Le Chatelier fanden, eine schnellere Zunahme mit der Temperatur. Die Autoren geben die Formel  $0.162 + 0.000019 (t - 2000)$ , welche von 2000° bis 4000° gilt.

3. **Wasserstoffsuperoxyd.** Da man das Wasserstoffsuperoxyd nicht in reinem Zustande kennt, so existieren keine Angaben über seine thermischen Eigenschaften. Jedenfalls siedet es bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt; in fester Form ist es nicht bekannt. Die spezifische Wärme der Lösung scheint bisher nicht gemessen zu sein.

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und Sauerstoff erfolgt leicht und unter Wärmeentwicklung. Favre und Silbermann<sup>3)</sup> haben dieselbe gemessen, indem sie die Zersetzung durch Platinschwarz bewirkten; sie erhielten für 1 g entwickelten Sauerstoff 1303 cal., somit für  $O = 16$  g eine Wärmeentwicklung von 208 K.

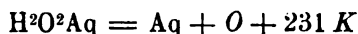
Genauere Daten besitzen wir von Thomsen<sup>4)</sup>, welcher eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte. Er fand



Da nun für die Oxydation des Zinnchlorürs

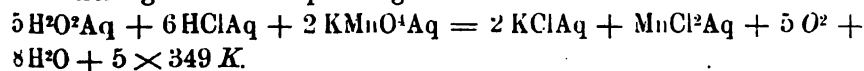


gefunden war (s. w. u.), so folgt



für die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff.

Diese Zahl ist von Thomsen weiter kontrolliert worden, indem er die Wirkung des Kaliumpermanganats benutzte



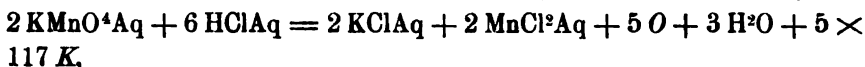
<sup>1)</sup> C. r. 95, 1280; ib. 96, 116; 1218; 1358; 1882.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 4, 17. 1885.

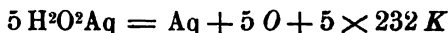
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 36, 22. 1852.

<sup>4)</sup> Pogg. 151, 194. 1874.

Nun hatte Thomsen durch andere Versuche für die Reduktion des Permanganats in wässriger Lösung (s. w. u.) erhalten



woraus



übereinstimmend mit der vorigen Zahl.

Auch Berthelot<sup>1)</sup> hat dieselbe Grösse bestimmt; indem er eine salzsaure Lösung von Baryumhyperoxyd mit Zinnchlorür reduzierte und dabei 889 K, ganz übereinstimmend mit Thomsen, fand.

### § 3. Chlor und seine Verbindungen.

1. Chlor. Die spezifische Wärme des Chlors beträgt nach Regnault 0.1210; die Atomwärme ist daher 0.0429 K pro Grad, also höher, als die der elementaren Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Über den Einfluss der Temperatur ist nichts bekannt.

Favre und Silbermann<sup>2)</sup> glaubten gefunden zu haben, dass das Chlor im Sonnenlicht in eine allotrope Modifikation übergeht, welche mehr Energie besitzt, als die gewöhnliche. Sie hatten indessen ihr Chlor über Kochsalzlösung aufbewahrt, und dasselbe war im Tageslichte sicher sauerstoffhaltig geworden.

Berthelot<sup>3)</sup>, welcher auf diese Fehlerquelle hingewiesen hat, zeigte gleichzeitig, dass unter allen Umständen zwischen Chlor und Wasser Wirkungen stattfinden, welche über eine blosse Auflösung hinausgehen. Es gelang ihm nicht, konstante Werte für die Absorptionswärme des Chlors in Wasser zu erhalten; die Zahlen der einzelnen Versuche schwankten zwischen 33 und 75 K, und zwar sowohl bei Zutritt wie bei Ausschluss des Lichtes. Dagegen gab die Absorption in Kalilauge konstante und gleiche Werte für belichtetes wie unbelichtetes Chlor, so dass der von Favre und Silbermann vermutete Einfluss des Lichtes sich nicht bestätigt hat.

2. Chlorwasserstoff. Regnault bestimmte die spezifische Wärme des Chlorwasserstoffs zu 0.1852, so dass die Molekularwärme 0.0676 K beträgt. Die Summe der Atomwärme von Chlor plus Wasserstoff ist  $0.0429 + 0.0340 = 0.0769 \text{ K}$ .

Die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs aus seinen Elementen ist eine wichtige thermochemische Grösse, und ist wiederholt bestimmt

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 209. 1876; ib. (5) 21, 197. 1881.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 497. 1853.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 322. 1876.



worden. Zuerst fand Abria<sup>1)</sup> nach einer nicht angegebenen Methode 241 K. Favre und Silbermann<sup>2)</sup> verbrannten Chlor in Wasserstoff und fanden im Mittel von drei Versuchen 238 K.

Die genauesten Daten haben wir von Thomsen<sup>3)</sup>, welcher namentlich die Fehler, die durch einen Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt der Gase hervorgebracht werden, erkannte und vermied. Er fand, dass die Bildung des Chlorwasserstoffs (3 Versuche) 220 K entwickelt. Diese Zahl werden wir beibehalten



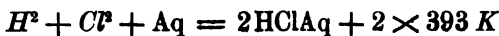
Die Temperatur hat keinen grossen Einfluss auf den Wert, da die Wärmekapazität sich durch den chemischen Vorgang nur um 0.0093 K ändert; einer Temperaturerhöhung von 100° entspricht somit eine Erhöhung der Bildungswärme um 0.93 K.

Vom Wasser wird Chlorwasserstoff unter starker Erwärmung aufgenommen, welche von Abria<sup>4)</sup> zu 143 K, von Favre und Silbermann<sup>5)</sup> zu 164 K bestimmt wurde. Favre berichtigte später diese Zahl auf 175 K.

Thomsen<sup>6)</sup> fand (3 Versuche) die Absorptionswärme gleich 173 K, Berthelot und Luginin<sup>7)</sup> gleich 174 K, so dass mit grosser Sicherheit gesetzt werden kann



Addiert man diese Gleichung zu der vorigen, so folgt



für die Bildungswärme verdünnter Salzsäure aus Chlor, Wasserstoff und Wasser.

Diese Zahl hängt einigermaßen von der Verdünnung ab, indem konzentrierte Salzsäure mit Wasser noch ziemlich viel Wärme entwickelt. Berthelot hat diese Grössen gemessen<sup>8)</sup> und fasst seine Ergebnisse in

die empirische Formel  $Q = \frac{116.2}{n} K$  zusammen, wo Q die Wärmemenge ist, die bei der Verdünnung der Salzsäure  $HCl + nH^2O$  mit viel Wasser frei wird. Und somit die Bildungswärme der Salzsäure  $HCl + nH^2O$  zu erfahren, muss von 393 K der Wert  $\frac{116.2}{n}$  abgezogen werden.

<sup>1)</sup> C. r. 22, 372. 1846.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 357. 1852.

<sup>3)</sup> Pogg. 148, 177. Th. U. II, 8.

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 410. 1853.

<sup>6)</sup> l. c.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 290. 1875.

<sup>8)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 467. 1875.

Thomsen<sup>1)</sup> hat die Verdünnungswärme der Salzsäure gleichfalls untersucht. Wie bei Salpeter- und Schwefelsäure (siehe diese) gilt für die Verbindung der Säure mit  $n$  Atomen Wasser ein Ausdruck von der

Form  $Q = \frac{n}{n+r} C$ , wo  $r$  und  $C$  Konstanten sind. Daher wird eine

Säure  $\text{HCl} \cdot n\text{H}^2\text{O}$  beim Verdünnen mit  $m$  Wasser die Wärmetönung

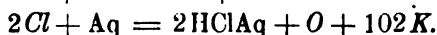
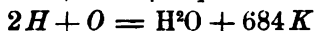
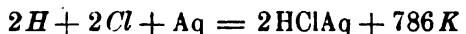
$$Q_{n+m} - Q_n = \left( \frac{n+m}{n+m+r} - \frac{n}{n+r} \right) C = \left( \frac{r}{n+r} - \frac{r}{n+m+r} \right) C$$

ergeben. Wird  $m$  sehr gross, so geht der Ausdruck in  $\frac{r}{n+r} C$  über.

Für diesen Fall hat Berthelot den Ausdruck  $\frac{C'}{n}$  aufgestellt, welchen

Thomsen bestätigt. Beide Ausdrücke können aber (wenn  $rC = C'$  gesetzt wird) nur für  $n < n'$  identisch werden, d. h. die Salzsäure verhält sich wie die anderen Säuren, wenn man in ihr einen Teil des Wassers in gebundenem Zustande annimmt. Man erhält genügende Übereinstimmung, wenn man  $n+1 = n'$ , also  $r = 1$  setzt, und daher der wässrigen Salzsäure die Formel  $\text{HCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$  oder  $\text{H}^2\text{Cl} \cdot \text{OH}$  zuschreibt, welche Thomsen auch aus anderen Gründen<sup>2)</sup> wahrscheinlich zu machen sucht. Die Konstante  $C$  findet Thomsen gleich  $119.8 K$ .

Häufig bedient man sich der Bildung wässriger Salzsäure aus Wasser und Chlor, um mittels des dabei freiwerdenden Sauerstoffes Oxydationswirkungen auszuführen. Die entsprechende Wärmetönung berechnet sich folgendermassen



Für jedes Atom des auf diese Weise übertragenen Sauerstoffs werden  $102 K$  frei; um ebensoviel mehr Wärme giebt ein derartiger Oxydationsprozess, als ein durch freien Sauerstoff ausgeführter.

Bei der Wirkung der Salzsäure auf Oxyde bildet sich neben dem Chlorid Wasser. Will man die Bildungswärme des Chlorids aus der des Oxyds und der beobachteten Wärmetönung berechnen, so muss die Bildungswärme des Wassers abgezogen werden. Um die Wiederholung dieser Rechnung zu sparen, sei sie hier ausgeführt: Der Unterschied beträgt  $51 K$  für jedes Atom Chlor. Ist also die Bildungswärme eines Oxyds  $A$ , und die Wärmetönung bei Einwirkung der Salzsäure auf das-

<sup>1)</sup> Th. U. III, 11.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 430.

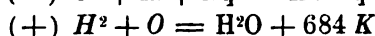
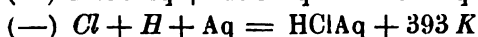
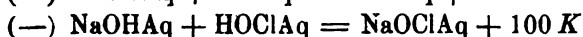
selbe B, so ist die Bildungswärme des Chlorids  $A + B - n \times 51 K$ , wo  $n$  die Zahl der Chloratome in der Verbindung ist.

3. **Unterchlorige Säure.** Favre hat<sup>1)</sup> die Bildungswärme der unterchlorigen Säure durch Wechselersetzung derselben mit Salzsäure,  $\text{HOCl} + \text{HCl} = \text{Cl}^2 + \text{H}_2\text{O}$ , zu bestimmen gesucht, doch ist die Reaktion nicht so scharf, dass sie für kalorimetrische Zwecke geeignet wäre. Für besser hält er selbst eine indirekte Methode, die Bildung des unterchlorigsauren Kalis aus Kalilösung und Chlor:  $2\text{KOH} + \text{Cl}^2 = \text{KOCl} + \text{KCl}$ , für welche Reaktion er im Mittel 242 K fand. Der gleiche Versuch ist später von Thomsen<sup>2)</sup> und Berthelot<sup>3)</sup> gemacht worden und hat ersterem ein gleiches Resultat ergeben, 246 K mit Natronlauge. Berthelot fand mit Natronlauge 253 K, mit Kali 254 K. Wir ziehen den Wert von Thomsen vor.

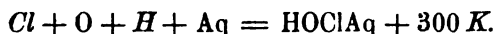
Die fragliche Reaktion ist folgendermassen zu formulieren:



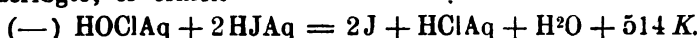
Da nun (s. w. u.)



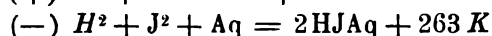
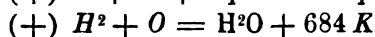
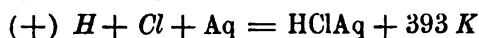
so folgt



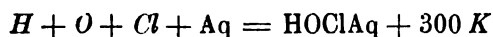
Thomsen hat noch auf eine andere Art die Bildungswärme der unterchlorigen Säure bestimmt<sup>4)</sup>, indem er dieselbe mit Jodwasserstoffsäure zerlegte; er erhielt



Wird dies verbunden mit



so folgt wiederum



übereinstimmend mit der ersten Messung.

Da es für thermochemische Rechnungen vielfach bequem ist, die Säuren als Anhydride und die Basen als Oxyde zu betrachten, indem alsdann bei der Salzbildung auf das entstehende Wasser keine Rück-

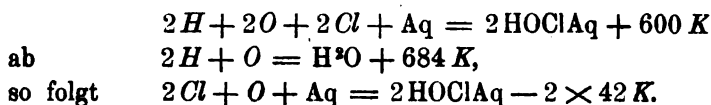
<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 241. 1853.

<sup>2)</sup> Pogg. 151, 194. 1874 u. J. pr. Ch. (2) 11, 133. 1875. Th. U. II. 127.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 322. 1875.

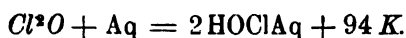
<sup>4)</sup> Th. U. II, 125.

sicht zu nehmen ist, so soll auch die entsprechende Rechnung hier ausgeführt werden. Zieht man von

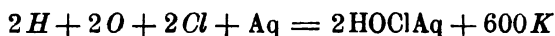


Die Bildung der wässerigen unterchlorigen Säure aus Chlor, Sauerstoff und Wasser würde also unter Wärmeverbrauch erfolgen.

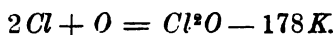
Das Anhydrid der unterchlorigen Säure,  $Cl^2O$ , entsteht zwar nicht direkt aus dieser, kann aber leicht durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd erhalten werden. Beim Auflösen in Wasser entwickelt es Wärme



Hieraus lässt sich berechnen, welche Wärmetönung bei der unmittelbaren Vereinigung von Chlor und Sauerstoff zu  $Cl^2O$  stattfinden müsste, indem man von



die Bildungswärme des Wassers, 684 K, und die Absorptionswärme des Anhydrids, 94 K, abzieht; es folgt



Die direkte Bildung würde also unter starkem Wärmeverbrauch erfolgen. Thatsächlich findet sie auch nicht statt, wie denn überhaupt die mit einigemmassen erheblichem Wärmeverbrauch verknüpften chemischen Vorgänge entweder gar nicht oder nur unter besonderen Umständen stattfinden.

Die wässerige unterchlorige Säure wirkt stark oxydierend, indem sie in Salzsäure übergeht. Zieht man von der Bildungswärme der letzteren die der unterchlorigen Säure ab, so folgt



Der Übergang erfolgt also unter Wärmeentwicklung. Dieselbe wird noch grösser, wenn man den Vorgang in alkalischer Lösung ausführt, weil alsdann durch den Unterschied der Neutralisationswärmen die Reaktionswärme bis auf 132 K gesteigert wird.

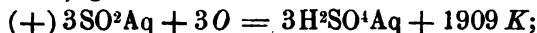
4. Chlorsäure. Favre hat<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf konzentrierte Kalilauge, die mit chlorsaurem Kali gesättigt war, die Bildungswärme des festen Kaliumchlorats zu bestimmen versucht, doch sind seine Resultate ziemlich ungenau.

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 311. 1853.

Thomsen<sup>1)</sup> reduzierte Chlorsäure durch schweflige Säure. Der Vorgang erfolgt etwas langsam und ist daher nicht gut zu messen, doch war kein geeigneterer zu finden



Nun ist für die Oxydation der schwefligen Säure durch freien Sauerstoff (s. w. u.) gefunden worden



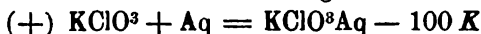
ferner ist  $(+) \text{H} + \text{Cl} + \text{Aq} = \text{HClAq} + 393 \text{ K,}$

so dass  $\text{H} + \text{Cl} + 3\text{O} + \text{Aq} = \text{HClO}^3\text{Aq} + 239 \text{ K.}$

Die Zahl wird durch alte Versuche von Thomsen<sup>2)</sup>, bei welchen ein Gemenge von Kaliumchlorat und Eisenoxyd durch die Hitze einer Wasserstoffflamme zersetzt wurde, bestätigt. Indem eine bestimmte Wasserstoffmenge einmal für sich verbrannte, ein anderes Mal dabei das Kaliumchlorat zersetzte, konnte aus dem Unterschied der beiden Wärmemengen die Zersetzungswärme des Kaliumchlorats erschlossen werden. Es wurde erhalten



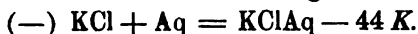
Um hieraus die Bildungswärme der Chlorsäure zu erhalten, denken wir uns zunächst das Chlorat in Wasser gelöst



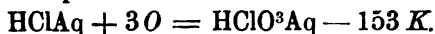
und in Kali und freie Säure zerlegt



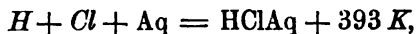
Das gleiche soll mit dem Chlorkalium geschehen



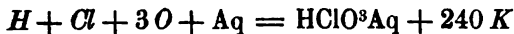
Hieraus ergibt sich, wenn man die Gleichungen mit dem vorge-  
merkten Zeichen multipliziert und alles addiert



Addiert man weiter



so folgt



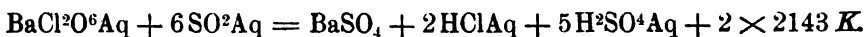
sehr übereinstimmend mit der ersten Zahl.

Auch von Berthelot<sup>3)</sup> liegen Versuche vor, dieselbe Zahl zu bestimmen. Er zerlegte Baryumchlorat mit schwefliger Säure und fand in 6 Versuchen

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 137. 1875. Th. U. II, 141.

<sup>2)</sup> Pogg. 88, 355. 1853; Th. U. II, 138.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 10, 377. 1877.



Ferner bestimmte er direkt



Daraus folgt



Thomsen hat (S. 107) für diese Reaktion 2063 *K* gefunden. Um den Unterschied, 34 *K*, würde nach Berthelots Messung die Bildungswärme der Chlorsäure zu verkleinern sein. Wir behalten Thomsens Wert bei.

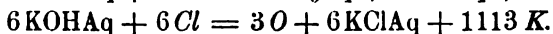
Als Anhydrid betrachtet, hat Chlorsäure die Bildungswärme



Dieselbe ist also gleichfalls negativ, wie die der unterchlorigen Säure.

Die Zersetzung der Chlorsäure durch verdünnte Salzsäure in Chlor und Wasser erfolgt unter starker Wärmeabsorption, — 154 *K*, wenn man das Chlor gasförmig annimmt; für gelöstes Chlor wird die Zahl kleiner.

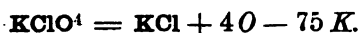
Kaliumchlorat bildet sich aus Chlor und Kali, wenn die Lösung heiss und konzentriert ist; ist sie kalt und verdünnt, so entsteht unterchlorigsaures Kali. Berechnet man die Wärmemengen, welche dabei frei werden<sup>1)</sup>, so findet man



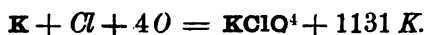
Es ist bemerkenswert, dass am leichtesten die erste Reaktion, Bildung des unterchlorigsauren Kalis, erfolgt, welche die geringste Wärme liefert; erst bei höherer Temperatur findet die zweite statt, und die dritte, mit der stärksten Wärmeentwicklung verbundene, erfolgt gar nicht in wässriger Lösung. Thomsen weist daher auf ein „Gesetz des kleinsten äusseren Effektes“ hin, nach welchem derjenige Prozess von mehreren möglichen bei niedrigerer Temperatur verläuft, bei welchem die geringere Wärmemenge frei wird. Dies Gesetz steht in einem auffälligen Gegensatz zu dem von Thomsen und Berthelot formulierten Gesetz der grössten Wärmeentwicklung und zeigt dessen Unhaltbarkeit. Berthelot nimmt dagegen in solchen Fällen eine „Tendenz zur Erhaltung des Typus“ an.

<sup>1)</sup> Thomsen, Th. U. II, 143.

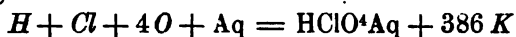
5. **Überchlorsäure.** Die ungewöhnliche Beständigkeit der wässrigen Überchlorsäure gegenüber reduzierenden Mitteln, und ihre an höhere Temperatur gebundene Entstehung hat die Messung ihrer Bildungswärme lange verhindert. Erst neuerdings hat Berthelot<sup>1)</sup> ein wenn auch nicht sehr vollkommenes Mittel gefunden, dieses Problem zu lösen. Er verpuffte organische Substanzen, wie Kalumpikrat und Ammonumpikrat, einmal mit Kaliumperchlorat und sodann mit reinem Sauerstoff und fand, dass im ersten Falle 86 und 65, Mittel 75 *K* weniger frei wurden, als im zweiten. Es ist also



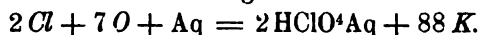
Da die Bildungswärme des Chlorkaliums (s. w. u.) 1056 *K* beträgt, so haben wir



Die Lösungs- und Neutralisationswärme des Kaliumperchlorats betragen nach Berthelots Messungen — 121 *K* und 143 *K*. Unter Berücksichtigung dieser Werte, der Bildungswärme des gelösten Kalis 1165 *K* und des Wassers, erhält man die Bildungswärme der gelösten Überchlorsäure



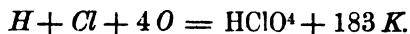
oder auf Chlor und Sauerstoff bezogen



Im Gegensatz zu allen niederen Oxydationsstufen des Chlors bildet sich die Überchlorsäure aus Chlor und Sauerstoff unter Wärmeentwicklung.

Die Lösungswärme der wasserfreien Überchlorsäure,  $\text{HClO}^4$ , in Wasser ist ungewöhnlich hoch, + 203 *K*. Die Hydrate  $\text{HClO}^4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (krystallisiert) und  $\text{HClO}^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeigen nur 77 und 53 *K*, so dass das erste Wasseratom bei weitem die meiste Wärme entwickelt. Berthelot hat (l. c. 222) eine Tabelle über die Verdünnungswärme der Überchlorsäure gegeben, auf die hier verwiesen sei.

Die Bildungswärme der wasserfreien Überchlorsäure aus den Elementen beträgt somit



#### § 4. Brom und seine Verbindungen.

1. **Brom.** Die spezifische Wärme des flüssigen Broms beträgt nach Andrews 0.1071, nach Regnault nimmt sie mit der Temperatur zu und beträgt zwischen — 6° und +.10° 0.1051, zwischen 13° und 58° 0.1129. Die Atomwärme wird dadurch 0.0841 bis 0.0903 + *K* pro Grad.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 214. 1882.

Für die Schmelzwärme giebt Regnault 16.2 cal. pro Gramm, also für Br = 80 g 12.96 K. Die spezifische Wärme des festen Broms ist nach demselben 0.0843 zwischen  $-78^{\circ}$  und  $-9^{\circ}$ , die Molekulärwärme 0.0674. Beide sind nicht sehr verschieden von den entsprechenden Werten im flüssigen Zustande. Brom nähert sich in dieser Beziehung den Metallen und verhält sich ganz anders als das Wasser.

Die Verdampfungswärme ist von Andrews gleich 45.6 cal. (die molekulare gleich 36.5 K) bestimmt worden. Regnault giebt für die Wärme, welche erforderlich ist, um 1 g Brom von  $0^{\circ}$  in Dampf von der Siedetemperatur  $63^{\circ}$  zu verwandeln, 50.95 cal. an; die Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur beträgt für Br = 80 g 36 K, sehr nahe der Zahl von Andrews.

Die spezifische Wärme des Bromdampfes bei konstantem Druck ist 0.0555, die Atomwärme daher 0.444, nahe der des Chlors.

2. Bromwasserstoff. Favre und Silbermann zerlegten im Quecksilberkalorimeter gelöste Bromwasserstoffsäure mit Chlor und fanden dabei eine Wärmeentwicklung von 118 K. Diese Zahl kommt der Messung von Thomsen<sup>1)</sup> ziemlich nahe. Durch Zerlegung von Bromkaliumlösung mit Chlor ergab sich



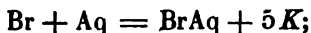
Da Bromwasserstoff mit Kali dieselbe Neutralisationswärme hat wie Chlorwasserstoff, so kann man schreiben



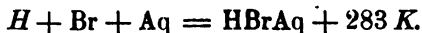
und da die Bildungswärme der wässerigen Salzsäure 393 K beträgt, so ist



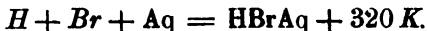
Das Brom bleibt gelöst; um die Rechnung auf Brom in Substanz zu führen, ist die Lösungswärme desselben bestimmt worden



somit ist



Wollte man des Vergleiches mit Chlorwasserstoff halber das Brom gasförmig annehmen, so wäre dessen latente Wärme mit 37 K in Rechnung zu bringen; alsdann wäre

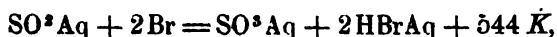


Von Berthelot ist früher die Bildungswärme der wässerigen Bromwasserstoffsäure zu 298 K angegeben worden. Neuere Versuche<sup>2)</sup>, bei denen Brom in schweflicher Säure aufgelöst wurde, gaben

<sup>1)</sup> Pogg. 148, 192. 1873.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 15. 1878.





woraus auf Grundlage der weiter unten mitzuteilenden Werte über die Oxydation der schwefligen Säure nach Thomsen die Bildungswärme der wässerigen Bromwasserstoffsäure sich zu 296 K ergibt. Der Unterschied von 13 K ist nicht unbeträchtlich, und es ist schwer zu entscheiden, auf wessen Seite der Fehler liegt. Der Gleichförmigkeit der Rechnung wegen behalte ich wie gewöhnlich den Wert von Thomsen bei, obwohl mir in diesem Falle der von Berthelot wahrscheinlicher vorkommt.

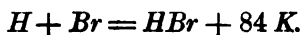
Die Bildungswärme des gasförmigen Bromwasserstoffs ergibt sich aus den obigen Zahlen durch Subtraktion der Lösungswärme desselben. Für diese hatten Favre und Silbermann 191 K, Thomsen 199 und Berthelot<sup>1)</sup> 200 gefunden. Mit Thomsens Wert



folgt



oder für flüssiges Brom



Die Zahlen sind weit kleiner, als die entsprechenden für Chlorwasserstoff.

Auch über die Verdünnungswärme konzentrierter Bromwasserstofflösungen hat Berthelot<sup>2)</sup> Messungen angestellt, welche er durch die Interpolationsformel  $Q = \frac{120.6}{n} - 2 \text{ K}$  darstellt. Über  $n = 40$  hinaus ist das letzte Glied zu unterdrücken. Die Formel ist schlecht gewählt und stellt auch die Versuche nicht gut dar. Thomsen<sup>3)</sup> hat gleichfalls die Verdünnungswärme gemessen.

3. Unterbromige Säure. Thomsen<sup>4)</sup> leitete mittels eines trockenen Luftstromes Bromdampf in Natronlauge und erhielt dabei



Die analoge Einwirkung von Bromwasser auf Kali ergab



Fügt man hierzu die Vergasungs- und Lösungswärme des Broms, 74 K + 10 K, so folgt 173 K, wie oben gefunden.

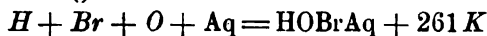
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 477. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 477. 1875.

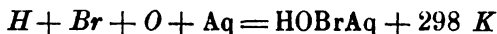
<sup>3)</sup> Th. U. III, 72.

<sup>4)</sup> Th. U. II, 149.

Aus dieser Zahl lässt sich nun die Bildungswärme der unterbromigen Säure aus den Elementen ebenso wie die der unterchlorigen Säure (S. 105) berechnen; dabei ist die Neutralisationswärme beider Säuren als gleich angenommen. Es folgt

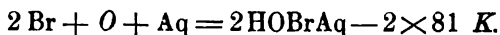


oder auf gasförmiges Brom bezogen



fast gleich der für unterchlorige Säure gefundenen Zahl 300 K.

Für das Anhydrid haben wir



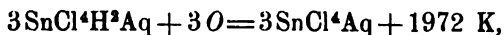
Durch Auflösen von flüssigem Brom in Natronlauge erhielt Berthelot<sup>1)</sup> 120 K für 2 Br. Kali gab ebensoviel, Baryt 114 K.

Gegen Thomsens Zahlen zeigen diese Werte ziemlich beträchtliche Unterschiede, etwa 20 K, wenn man sie auf vergleichbare Zustände reduziert. Wir benutzen ferner die Zahlen von Thomsen.

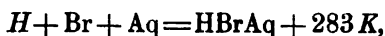
4. **Bromsäure.** Thomsen<sup>2)</sup> reduzierte Bromsäure mit Zinnchlorür zu Bromwasserstoff



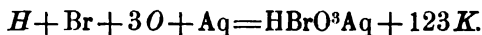
Nun ist nach später zu machenden Angaben



ferner war oben gefunden



somit ist



Die Bildungswärme der Bromsäure ist viel kleiner, als die der Chlorsäure, womit die leichte Zersetzung derselben schon in gelinder Wärme in Beziehung steht. Beim Zerfall in Bromwasserstoff und Sauerstoff werden 160 K frei.

Die Bildungswärme aus Brom, Sauerstoff und Wasser beträgt



Berthelot<sup>3)</sup> hat Kaliumbromat mit schwefliger Säure reduziert, während eine grosse Menge Salzsäure zugegen war. Leider giebt er gar keine Versuchszahlen, sondern nur das Endresultat.



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 19. 1878.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 145. 1875. Th. U. II, 150.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 18. 1878.

Die Zahl unterscheidet sich um 30 K von Thomsens Wert, doch kann sie aus Mangel an Belegen nicht kontrolliert werden; weiterhin soll demgemäss der letztere benutzt werden.

### § 5. Jod und seine Verbindungen.

1. Jod. Die spezifische Wärme des festen Jods ist 0.0541 (Regnault), die Atomwärme daher 0.0687 K. Im flüssigen Zustande zeigt es nach Favre und Silbermann<sup>1)</sup> genau den doppelten Wert 0.1082, respektive 0.1374 K. Die Schmelzwärme beträgt nach denselben — 11.71 cal. für die Gewichtseinheit, also — 15.0 K für das Atomgewicht, die Verdampfungswärme — 23.95, resp. — 30.4 K. Die spezifische Wärme des Joddampfes ist nicht gemessen worden; sie wird jedenfalls interessante Verhältnisse bei höheren Temperaturen zeigen, da daselbst die beginnende Dissociation ihre Wirkung äussern muss (I, 183). Man könnte durch Messung derselben zu einer Bestimmung der Verbindungswärme der Jodatome,  $2J = J^2$ , gelangen.

Auf einem anderen Wege, dessen Einzelheiten erst später besprochen werden können, hat Boltzmann<sup>2)</sup> eine Bestimmung dieser Zahl ermöglicht. Indem er nämlich die kinetische Gastheorie auf das Dissociationsproblem anwendete, erhielt er einen Ausdruck, welcher die Temperatur, den Druck, den Dissociationsgrad und die Verbindungswärme der dissoziierten Stoffe enthält. Weiss man die drei ersten, so lässt sich die letzte berechnen. Auf Grundlage der Versuche von Meier und Crafts (I, 183) führte Boltzmann die Rechnung aus und erhielt

$$J^2 = 2J - 285 K.$$

Es ist hervorzuheben, dass die Richtigkeit der Formel an den später zu besprechenden Versuchen mit Stickstoffhyperoxyd geprüft und bestätigt wurde. Auch ergibt sich der gleiche Ausdruck aus thermodynamischen Betrachtungen ohne Benutzung der kinetischen Hypothese.

Die Lösungswärme des Jods in wässriger Jodwasserstoffsäure ist nach Thomsen gleich Null; es kompensiert sich unzweifelhaft die negative Lösungs- mit der positiven Verbindungswärme. In Schwefelkohlenstoff löst sich Jod<sup>3)</sup> unter Bindung von — 2.4 K.

2. Jodwasserstoff. Favre und Silbermann<sup>4)</sup> fanden bei der Zersetzung wässriger Jodwasserstoffsäure durch Chlor eine Wärmeentwicklung von 709.5 cal. pro Gramm Chlor, also 252 K pro Äquivalent.

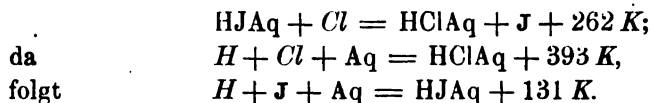
<sup>1)</sup> C. r. 29, 450. 1849.

<sup>2)</sup> Wied. 22, 72. 1884.

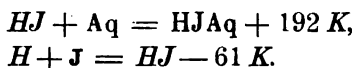
<sup>3)</sup> Ogier, C. r. 92, 84. 1881.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 453. 1853.

Sicherer ist der von Thomsen<sup>1)</sup> durch Zerlegung von Jodkaliumlösung durch Chlor gefundene Wert 262 *K*. Da die Neutralisationswärmen der Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure sehr nahe gleich sind, so kann geschrieben werden

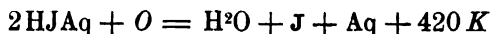


Für die Absorption des Jodwasserstoffs in Wasser haben Favre und Silbermann<sup>2)</sup> 189 *K* gefunden. Thomsen bestimmte den Wert genauer auf 192 *K* und Berthelot und Jungfleisch<sup>3)</sup> fanden 196 *K*. Benutzen wir die Zahl von Thomsen, so folgt, da



Die Bildungswärme der gasförmigen Jodwasserstoffsäure ist also negativ; die beiden Elemente vereinigen sich unter Wärmeabsorption. Zwar findet die Verbindung des Wasserstoffs nicht mit festem Jod statt, wohl aber mit Joddampf unterhalb der Rotglut. Aus den oben gegebenen Daten lässt sich berechnen, dass bei 180°, dem Siedepunkte des Jods, die Bildungswärme noch — *K* beträgt; bei höheren Temperaturen wird sich dieser Wert nicht wesentlich ändern. Wir haben also hier den Fall, dass sich eine Verbindung aus ihren Elementen unter Wärmeabsorption bildet. Freilich ist diese gering, und unter denselben Verhältnissen zersetzt sich Jodwasserstoff zum Teil in seine Elemente, indem sich zwischen ihnen und der unzersetzten Verbindung ein chemisches Gleichgewicht herstellt.

Eine wässrige Lösung von Jodwasserstoffsäure wird leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Dem entspricht, dass die Bildungswärme des Wassers viel grösser ist, als die doppelte der Jodwasserstoffsäure, so dass die Reaktion



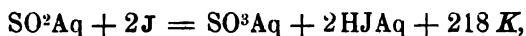
unter starker Wärmeentwicklung stattfindet. Die gleiche Rechnung giebt für Bromwasserstoff + 116 *K*, für Chlorwasserstoff — 102 *K*. Obwohl die Oxydation des Bromwasserstoffs durch freien Sauerstoff gleichfalls eine bedeutende Wärmemenge frei machen würde, findet sie, wie bekannt, nicht statt, ebensowenig wie Chlorwasserstoff oxydiert wird.

<sup>1)</sup> Pogg. 148, 195. 1873.

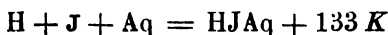
<sup>2)</sup> ib. S. 412.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 481. 1875.

Auch von Berthelot sind über die Bildungswärme des Jodwasserstoffs Mitteilungen<sup>1)</sup> gemacht worden. Es wurde Jod in einem Überschusse schwefliger Säure aufgelöst



woraus folgt



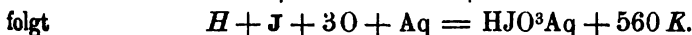
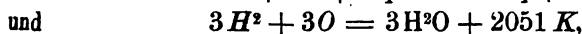
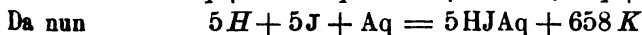
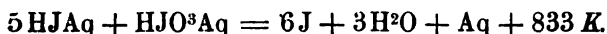
sehr nahe dem Wert von Thomsen.

Die Verdünnungswärme konzentrierter Jodwasserstofflösungen ist gleichfalls von Berthelot<sup>2)</sup> gemessen worden. Die Ergebnisse stellt er durch die Formel  $Q = \frac{117.4}{n} - 5.0 \text{ K}$  zwischen  $n = 3$  und  $n = 20$  dar,

darüber hinaus durch  $Q = \frac{195.7}{n} \text{ K}$ , wobei  $Q$  die Wärmemenge ist, welche bei der Verdünnung einer Säure von der Zusammensetzung  $\text{HJ} + n\text{H}_2\text{O}$  mit einer grossen Wassermenge frei wird.

Auch von Thomsen<sup>3)</sup> liegen ähnliche Untersuchungen vor. Ein besonderes Interesse knüpft sich zur Zeit nicht an diese Zahlen.

3. Jodsäure. Durch Wechselwirkung zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff erhielt Thomsen<sup>4)</sup>

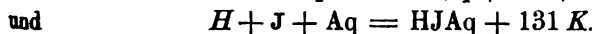


Jodsäure in wässriger Lösung bildet sich aus den Elementen mit einer sehr grossen Wärmeentwicklung, welche die der Chlorsäure und Bromsäure weit übertrifft.

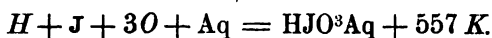
Diese Zahl kontrollierte Thomsen weiter durch die Bildung wässriger Jodsäure aus Jodwasserstoff und unterchloriger Säure. Es ergab sich



Kombiniert man dies mit



so folgt wieder



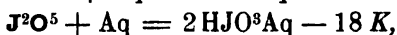
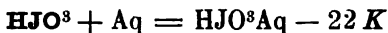
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 17. 1878.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 481. 1875.

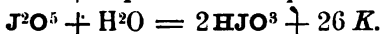
<sup>3)</sup> Th. U. III, 75.

<sup>4)</sup> Pogg. 151, 198. 1873 u. J. pr. Ch. (2) 11, 147. 1875. Th. U. II, 155.

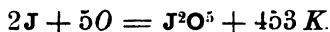
Um den Übergang auf die krystallisierte Säure und das Anhydrid zu machen, hat Thomsen beide in Wasser gelöst; er fand



woraus



Aus diesen Zahlen folgt, dass Jod und Sauerstoff sich unter erheblicher Wärmeentwicklung zu Jodsäure vereinigen. Speziell für die Bildung des Anhydrids ist



Es ist das eine Wärmeentwicklung, welche die Verbindungswärme des Chlors mit Wasserstoff übertrifft. Trotzdem lässt sich das Anhydrid nicht direkt erhalten und zerfällt schon bei gelinder Hitze leicht in seine Bestandteile. Hier ist wieder ein Beispiel dafür, wie unsicher die Schlüsse aus den chemischen Eigenschaften auf die Wärmeerscheinungen und umgekehrt sind.

Die Jodsäure dient oft zu Oxydationszwecken, obwohl sie ihren Sauerstoff unter Wärmeabsorption hergibt. Die entsprechende Gleichung erhält man leicht aus den oben gegebenen



Berthelot<sup>1)</sup> hat Jod in Kali gelöst. Dabei macht sich zuerst ein Fallen des Thermometers geltend, der Bildung von Hypojodat entsprechend, und später ein Steigen, wenn die Umwandlung in Jodat stattfindet; der gesamte thermische Effekt ist schwach negativ, nahezu Null.

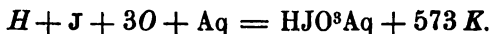
Es ist also



Die Neutralisationswärme der Jodwasserstoffsäure ist 136 K, die der Jodsäure nach Berthelot 143 K; dadurch wird



und substituiert man die bekannten Bildungswärmen, so ist

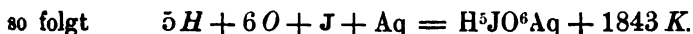
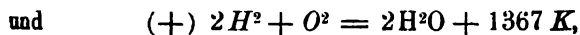
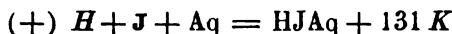
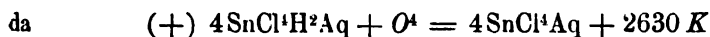
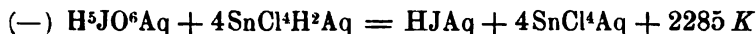


Der Unterschied gegen Thomsens Wert kann nicht befremden, da die Unsicherheiten der in die Rechnung eingehenden Werte sich mit fünf-fachem Betrage geltend machen.

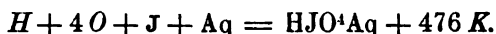
Die Lösungswärme der Jodsäure fand Berthelot — 27 K, die des Jodpentoxyds — 16 K. Ein Hydrat  $\text{J}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{HJO}^3$  gab — 57 K.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 20. 1878.

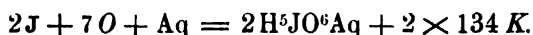
4. **Überjodsäure.** Thomsen<sup>1)</sup> reduzierte eine wässrige Lösung Überjodsäure mit Zinnchlorür



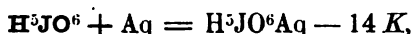
Die grosse Zahl rührt hauptsächlich von der Vereinigung der fünf Wasserstoff- und Sauerstoffatome her. Sieht man die Säure als  $\text{HJO}^4$  an, so fällt die Bildungswärme von  $2\text{H}^2\text{O}$  weg, und es wird



Für die Bildung aus Jod und Sauerstoff endlich ist



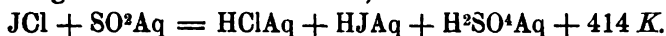
Die Lösungswärme der krystallisierten Säure ist nach Thomsen



so dass die Bildungswärme der festen Säure auf 1857, resp. 490 K steigt.

Dieselben Bemerkungen über das Missverhältnis zwischen Bildungswärme und Stabilität, welche bei der Jodsäure gemacht wurden, gelten auch hier.

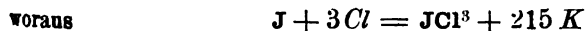
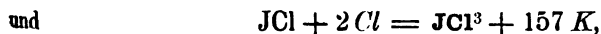
5. **Chloride des Jods.** Bei der Zersetzung von einfach Chlorjod mit schwefliger Säure fand Berthelot<sup>2)</sup> 414 K



Daraus folgt die Bildungswärme 63 K. Andererseits wurde im Kalorimeter Jod und Chlor in äquivalenter Menge vereinigt; es ergab sich 68 K. Die Schmelzwärme wurde annähernd zu  $-23 \text{ K}$  gefunden.

Für das Trichlorid wird ohne alle Einzelheiten die Bildungswärme 155, resp. 171, Mittel 163 K angegeben.

Thomsen<sup>3)</sup> erhielt durch direkte Synthese im Kalorimeter



folgt. Die letzten Zahlen weichen sehr von denen Berthelots ab.

Bromjod,  $\text{BrJ}$ , ist von Berthelot gleichfalls im Kalorimeter dargestellt worden und zeigte die Bildungswärme  $+25 \text{ K}$ .

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 150. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 370. 1880.

<sup>3)</sup> Th. U. II. 305.

### § 6. Fluor und seine Verbindungen.

Nachdem Moissan die Darstellung des freien Fluors durch Elektrolyse einer Lösung von Chlorkalium in Fluorwasserstoff geglückt war, hat er im Verein mit Berthelot<sup>1)</sup> eine vorläufige Mitteilung gemacht, dass die Verbindungswärme desselben mit Wasserstoff 376 *K* für das Gas und 494 *K* für gelösten Fluorwasserstoff betrage. Eine spätere Abhandlung erhöht die Werte um 10 *K*. Wir haben also

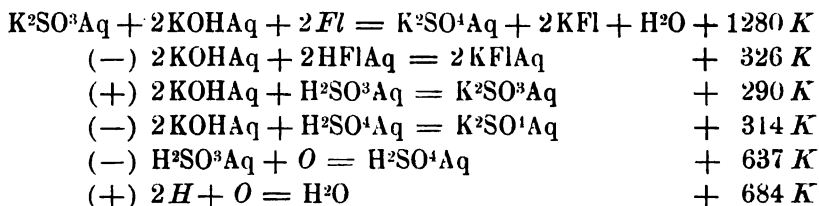
$$H^2 + Fl^2 = 2HFl + 2 \times 386 \text{ K.}$$

Über die Einzelheiten der Messungen haben die Verfasser später<sup>2)</sup> genauere Mitteilungen gemacht. Das Verfahren bestand in der Absorption des Fluorgases durch eine alkalische Lösung von Kaliumsulfid, welche ergab



Bei der Berechnung der vorstehenden Reaktion macht sich der Umstand geltend, dass für einige der erforderlichen Werte, insbesondere die Neutralisations- und Oxydationswärme der schwefligen Säure von Berthelot und Thomsen ziemlich verschiedene Zahlen gefunden worden sind.

Stützt man sich ausschliesslich auf die Hilfszahlen von Thomsen, so hat man folgende Reihe von Gleichungen



woraus sich ergibt

$$H^2 + Fl^2 + Aq = 2HFl Aq + 2 \times 489 \text{ K,}$$

während Berthelot, wie erwähnt, 504 *K* berechnet hat. In jedem Falle ist die Bildungswärme der Fluorwasserstoffsäure von denen der Halogenwasserstoffsäuren die grösste, wie auch aus den chemischen Verhältnissen zu erwarten war.

Die Lösungswärme des Fluorwasserstoffgases in Wasser ist früher von Guntz<sup>3)</sup> gemessen und gleich 118 *K* gefunden worden. Sie ist erheblich geringer als die der drei anderen Haloidwasserstoffsäuren. Hieraus ergibt sich die Bildungswärme des gasförmigen Fluorwasserstoffs

<sup>1)</sup> C. r. 109, 209. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 570. 1891.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 11. 1884.





Beim Auflösen des flüssigen Fluorwasserstoffs beobachtete Guntz 46 K, so dass die Dampfwärme 72 K ausmacht.

Die Verdünnungswärme konzentrierter wässriger Lösungen der Flusssäure ist nicht gross; sie beträgt für die Säure  $HFl \cdot \frac{1}{2} H^2O$  20.5 K, für  $HFl \cdot 1\frac{2}{3} H^2O$  7.2 K, für  $HFl \cdot 2\frac{1}{4} H^2O$  4.5 K, für  $HFl \cdot 6\frac{1}{2} H^2O$  1 K und ist darüber hinaus unmerklich. Aus diesen Resultaten weiss Guntz einen Sprung in der Wärmetönung bei  $HFl \cdot 2 H^2O$  herauszurechnen, indem er zur Darstellung dieser fünf Daten nicht weniger als drei verschiedene Interpolationsformeln ansetzt.

## § 7. Schwefel und seine Verbindungen.

1. Schwefel. Atomwärme 0.057 K (Regnault). Die Schmelzwärme beträgt nach Person — 9.4 cal. pro Gramm, also für das Atomgewicht 3.0 K. Für die Lösungswärme werden die Angaben weiter unten gemacht werden.

Favre und Silbermann<sup>1)</sup> fanden, dass bei der Verbrennung von monosymmetrischem Schwefel 733 K frei wurden, während der oktaedrische nur 710 K gab; die Umwandlung des ersteren in den letzteren bedingt also eine Wärmeentwicklung von 23 K. Wie der monosymmetrische Schwefel verhielt sich auch der amorphe.

Berthelot<sup>2)</sup> hat die Energieunterschiede der verschiedenen Modifikationen des Schwefels eingehend untersucht. Unlöslicher Schwefel aus Schwefelblumen wandelt sich in Berührung mit etwas Wasserstoffpersulfid ziemlich rasch in eine lösliche Modifikation um, wobei 0.86 K frei werden. Das entstandene Produkt löst sich in Schwefelkohlenstoff unter Absorption von — 4.93 K; oktaedrischer Schwefel hat dagegen nur eine Lösungswärme von — 4.10 K. Der Unterschied von 0.83 entspricht der Umwandlung der aus dem unlöslichen Schwefel erhaltenen Modifikation in oktaedrischen. Die Zahl stimmt nahe mit der oben erhaltenen für die Umwandlung von unlöslichem Schwefel in amorphen löslichen, so dass die Umwandlung von unlöslichem Schwefel in oktaedrischen ohne wesentliche Wärmewirkung vor sich geht.

Thomsen hat<sup>3)</sup> gleichfalls rhombischen und monosymmetrischen Schwefel verbrannt, beobachtete dabei aber einen viel kleineren Unterschied als Favre und Silbermann, wenn auch in demselben Sinne: der rhombische Schwefel gab 6.4 K weniger Wärme aus. Die Zahl beträgt indessen nur ein Prozent der ganzen Verbrennungswärme und ist daher sehr unsicher.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 443. 1852.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 23, 462. 1872.

<sup>3)</sup> Th. U. II, 247.

In jüngster Zeit ist von E. Petersen<sup>1)</sup> der Energieunterschied zwischen rhombischem und amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel durch Auflösen beider Formen in überschüssigem Brom bestimmt worden; es ergab sich, dass der amorphe Schwefel 9.1 *K* mehr enthält und demgemäss ausgiebt. Eine Bestimmung der spezifischen Gewichte liess erkennen, dass der Energiegehalt und das Atomvolum parallel gehen. Doch ist diese letztere Beziehung für andere Elemente nicht überall gültig.

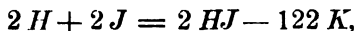
2. **Schwefelwasserstoff.** Regnault bestimmte die Molekularwärme des Gases zu 0.0827 *K*.

Durch Wechselwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff,  $2\text{H}^2\text{O} + \text{SO}^2 = 2\text{S} + 2\text{H}^2\text{O}$ , beabsichtigten Favre und Silbermann<sup>2)</sup> die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs festzustellen, doch ist die Zahl ganz unzuverlässig, da die Reaktion gar nicht der Voraussetzung gemäss stattfindet.

M. P. Hautefeuille<sup>3)</sup> bewirkte die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Schwefel, wobei ein glatter Austausch der mit Wasserstoff verbundenen Elemente eintritt. Benutzt wurde oktaedrischer Schwefel, und es ergab sich



da

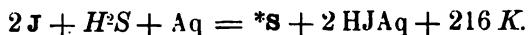


so folgt

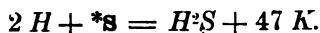


Eine zweite Angabe über die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch unterchlorige Säure lässt sich nicht verwerten, da die unmittelbaren Zahlen nicht angegeben sind. Die Versuche sind mit dem Quecksilberkalorimeter angestellt und daher unzuverlässig.

Thomsen<sup>4)</sup> benutzte die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch verdünnte Jodlösung, welche hierbei in Jodwasserstoff übergeht, während der Schwefel sich in amorpher, elastischer Form ausscheidet. Er beobachtete



Das Jod löst sich ohne Wärmetönung in der verdünnten Jodwasserstoffsäure, so dass es als fest in die Gleichung eingeführt wurde. Mit Rücksicht auf die Bildungswärme des Jodwasserstoffs hat man



Das Zeichen *\*s* bedeutet den amorphen Schwefel.

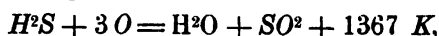
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. ph. Ch. 8, 611. 1891.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 456. 1853.

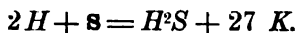
<sup>3)</sup> C. r. 68, 1554. 1868.

<sup>4)</sup> Pogg. 148, 376. 1873; Th. U. II, 60.

In neuerer Zeit hat Thomsen<sup>1)</sup> die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs bestimmt, um die vom amorphen Schwefel herrührende Unsicherheit zu beseitigen. Er fand

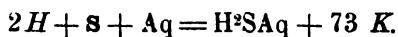


woraus

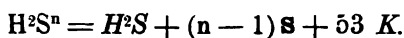


Ob der Unterschied von 20 K bloss auf die verschiedenen Zustände des Schwefels zurückgeführt werden kann, ist zweifelhaft.

Die Lösungswärme des Schwefelwasserstoffs fand Thomsen gleich + 46 K, so dass

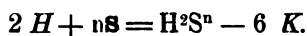


Die höheren Sulfide des Wasserstoffs hat Sabatier<sup>2)</sup> untersucht. Er fand, dass bei der Zersetzung derselben durch eine geringe Menge Alkalisulfid, wobei letzteres unverändert bleibt, unabhängig vom Schwefelgehalt ( $H^2S^6$  bis  $H^2S^{10}$ ) sich rund 53 K entwickeln, so dass



Es ergibt sich daraus eine Analogie zwischen dem Wasserstoffhyperoxyd und -sulfid, indem beide aus der niederen Wasserstoffverbindung unter Wärmeabsorption entstehen.

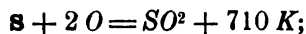
Da die Bildungswärme des gasförmigen Schwefelwasserstoffs 47 K entwickelt, so folgt die Bildungswärme des Persulfids



3. Schweflige Säure. Die Molekularwärme ist 0.0988 K (Regnault).

Die Verbrennungswärme des Schwefels zu Schwefeldioxyd ist zunächst von Dulong<sup>3)</sup> zu 832 K bestimmt worden. Später wurde für dieselbe Reaktion von Hess<sup>4)</sup> 823, von Andrews<sup>5)</sup> 738 K gefunden. Der letztere hebt hervor, dass in der Bildung von etwa 3 Proz. Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung eine von den früheren Forschern übersehene Fehlerquelle liege.

Sehr ausführlich untersuchten Favre und Silbermann die Verbrennungswärme verschiedener Arten Schwefel. Was den Einfluss der verschiedenen Modifikationen anlangt, sind die Ergebnisse bereits oben mitgeteilt worden. Hier soll die Zahl für die stabile rhombische Modifikation mitgeteilt werden; sie beträgt



<sup>1)</sup> Th. U. IV, 188.      <sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 82. 1881.

<sup>3)</sup> C. r. 7, 871. 1838.      <sup>4)</sup> Pogg. 53, 501. 1841.

<sup>5)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

für monoklinen und amorphen beträgt sie etwa 23 *K* mehr. Eine Bildung von Trioxyd hat nach den Autoren nicht stattgefunden.

Dieser Wert, das Mittel von neun Verbrennungen, die recht gut übereinstimmen, wurde 1878 von Berthelot<sup>1)</sup> in Zweifel gezogen. Bei vier Verbrennungen in seiner gläsernen Verbrennungskammer erhielt er nur 691 *K*; er schreibt das höhere Resultat der Bildung von Schwefeltrioxyd zu.

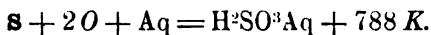
Indessen hat Thomsen<sup>2)</sup> unter Berücksichtigung der letzteren Fehlerquelle als Mittel von drei Versuchen eine Zahl erhalten, welche mit der von Favre und Silbermann (im Verbrennungskalorimeter) gefundenen übereinstimmt, was den rhombischen Schwefel betrifft, nämlich 711 *K*. Für monosymmetrischen Schwefel fand er wie Favre und Silbermann einen höheren Wert, doch beträgt der Unterschied nur wenig, 6 *K*.

Berthelot hat alsdann<sup>3)</sup> seine Verbrennungen wiederholt und dabei auf verschiedene Weise das gebildete Schwefelsäureanhydrid bestimmt und in Rechnung gebracht. Das Resultat ist 694.0, 693.8 und 690.0, Mittel 693 *K*, fast gleich seinem früheren. Eine Entscheidung zwischen beiden Resultaten ist schwierig und muss der Zukunft überlassen werden; der Gleichförmigkeit wegen wird Thomsens Wert weiter benutzt werden.

Die Absorption der schwefligen Säure in Wasser entwickelt nach Favre und Silbermann<sup>4)</sup> 77 *K*. Dieselbe Zahl fand Thomsen<sup>5)</sup>



so dass die Bildungswärme der wässrigen schwefligen Säure wird



Gleichzeitig bestimmte Thomsen die Lösungswärme der flüssigen schwefligen Säure zu 15 *K*. Der Unterschied gegen die der gasförmigen, 77 — 15 = 62 *K* ist die latente Wärme des Schwefeldioxyds. Favre und Silbermann haben mit dem Quecksilberkalorimeter 60.5 *K* gefunden. Bei 0° beträgt sie nach Chappuis<sup>6)</sup> 58.7 *K*.

Später hat Berthelot<sup>7)</sup> die Lösungswärme der schwefligen Säure zu 83 *K* angegeben, er nimmt an, dass bei Thomsen in Bezug auf die Quantitätsbestimmung ein Fehler untergelaufen sei.

**4. Hydroschweflige Säure.** Dieses Reduktionsprodukt der schwefligen Säure entsteht, wie bekannt, bei der Einwirkung des Zinks auf

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 5. 1878.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 245.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 422. 1881.

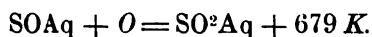
<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 412.

<sup>5)</sup> B. 5, 1014. 1872. Th. U. II, 248.

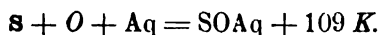
<sup>6)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 513. 1888.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (6) 1, 73. 1884.

diese oder ihre Salze. Berthelot<sup>1)</sup> hat eine durch Reduktion von Natriumsulfit erhaltene Lösung mit gasförmigem Sauerstoff oxydiert und 679 *K* für jedes Atom Sauerstoff erhalten. Setzt man, was annähernd richtig sein wird, die Neutralisationswärme der hydroschwefligen Säure gleich der der schwefligen, so folgt



Für die Bildungswärme der hydroschwefligen Säure bleibt also



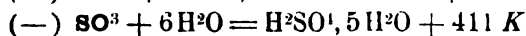
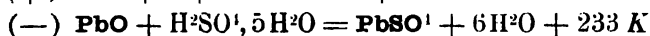
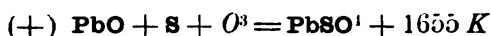
Die Oxydationswärme der hydroschwefligen Säure zu schwefliger, 679 *K*, steht der Oxydationswärme der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, 637 *K*, nahe.

5. **Schwefelsäure.** Die spezifische Wärme der Schwefelsäure ist von Kopp<sup>2)</sup> zu 0.343, die Molekularwärme somit zu 0.327 *K* bestimmt worden. Pfundler<sup>3)</sup> fand höhere Werte bei höherer Temperatur, welche mit steigender Temperatur zunehmen; 0.355 zwischen 22° und 80°, 0.370 zwischen 22° und 170°.

Für die latente Schmelzwärme fand Berthelot<sup>1)</sup>, indem er sowohl krystallisierte wie flüssige Säure in einer grossen Wassermenge löste, wobei 161, resp. 169 *K* frei wurden, — 8 *K*. Die des krystallisierten Hydrates  $\text{H}^2\text{SO}^1 + \text{H}^2\text{O}$  ergab sich in gleicher Weise zu 71 — 108 = — 37 *K*.

Berthelot<sup>5)</sup> hat endlich die Dampfwärme des Anhydrids gleich 118 *K* gefunden.

Die Bildungswärme dieser wichtigen Verbindung ist schon von Heas<sup>6)</sup> auf einem originellen Wege bestimmt worden, indem derselbe ein Gemenge von Schwefel und Bleioxyd in Sauerstoff zu Bleisulfat verbrannte. Er erhielt auf 1 g Schwefel 5173 cal., also für  $\text{S} = 32 \text{ g}$  1655 *K*. Für die Verbindung von Schwefelsäure ( $\text{H}^2\text{SO}^1 + 5\text{H}^2\text{O}$ ) mit Bleioxyd fand er 233 *K*, während die Lösung in Schwefelsäureanhydrid in 6 At. Wasser 411 *K* entwickelt. Wir haben also folgende Gleichungen



Das Resultat stimmt merkwürdig gut mit der gleich zu erwähnenden Zahl von Thomsen, 1032 *K*.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 10, 389. 1877.      <sup>2)</sup> Pogg. 75, 98. 1848.

<sup>3)</sup> B. 3, 798. 1870.      <sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 106. 1875.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 429. 1881.      <sup>6)</sup> Pogg. 56, 471. 1842.

Von Favre<sup>1)</sup> liegen Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme der wässerigen Säure vor, indem er sowohl Lösungen von schwefliger Säure, wie auch feingepulverten Schwefel mit gelöster unterchloriger Säure oxydierte. Ich berechne seine Werte nicht, da sie mit dem Quecksilberkalorimeter erhalten wurden und zuverlässigere Daten inzwischen ermittelt worden sind.

Thomsen<sup>2)</sup> oxydierte schweflige Säure in wässriger Lösung mit Chlor

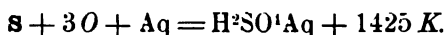


Da der Oxydation mit Chlor und Wasser 102 K mehr entsprechen (S. 104), als mit freiem Sauerstoff, so folgt



Der Vorgang erfolgt also unter sehr erheblicher Wärmeentwicklung. Er geht freiwillig vor sich, indessen mit einer auffälligen Langsamkeit, so dass man ihn zur fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure nicht brauchen kann.

Die Bildungswärme der verdünnten Schwefelsäure folgt aus dem letzten Werte und der Bildungswärme der wässerigen schwefligen Säure 788 K, zu

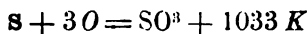


Trotz der sehr grossen Wärmeentwicklung ist der Vorgang nicht unmittelbar ausführbar.

Das Schwefelsäureanhydrid löst sich in Wasser mit sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung, die von Hess, Berthelot<sup>3)</sup> und von Thomsen gemessen worden ist. Letzterer fand



woraus die Bildungswärme des Schwefelsäureanhydrids zu



folgt. Trotzdem diese Zahl um 322 K grösser ist, als die Verbrennungswärme des Schwefels zu Dioxyd, 711 K, tritt die Bildung des Trioxyds bei der Verbrennung des Schwefels im überschüssigen Sauerstoff nur in ganz untergeordnetem Masse ein, und auch die Verbrennung von Dioxyd zu Trioxyd findet, trotzdem sie 322 K entwickeln würde, nur mit Hilfe poröser Körper u. dgl. statt.

Die Schwefelsäure selbst löst sich unter geringerer, wenn auch noch immer sehr bedeutender Wärmeentwicklung im Wasser. Die Reaktion

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (3) 26, 341.

<sup>2)</sup> Pogg. 150, 32. 1873.; Th. U. II, 251.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 30, 442. 1873.

ist ein Lieblingsgegenstand der Thermochemiker gewesen; seitdem Hess<sup>1)</sup> sie mehrmals gemessen hat, ist sie häufiger als jede andere Reaktion und von sehr zahlreichen Forschern untersucht worden, wie das Litteraturverzeichnis<sup>2)</sup> aufweist.

Die älteren Bestimmungen haben keinen Anspruch auf Genauigkeit, weil sie mit einer durch Einkochen oder Destillieren hergestellten Säure gemacht worden sind, während wir jetzt nach den Untersuchungen von Marignac wissen, dass auf diese Weise nicht alles Wasser entfernt werden kann; da nun gerade die ersten Wasseranteile die stärkste Wärmeentwicklung geben, so bringt ein derartiger Umstand sehr erhebliche Fehler mit sich. Pfaundler<sup>3)</sup> hat zuerst diese Fehlerquelle berücksichtigt und sie zu beseitigen gesucht, indem er durch Vermischen von destillierter Säure mit wachsenden Mengen rauchender eine Reihe von Gemengen darstellte, innerhalb welcher die Säure, welche genau der Formel  $H^2SO^4$  entsprach, belegen war; durch sorgfältige Analysen wurde die Zusammensetzung jedes Gemenges ermittelt, und für jedes bestimmte er die Verdünnungswärme bis zur Zusammensetzung  $SO^3 + 120 H^2O$ . Desgleichen wurden die Verdünnungswärmen verschiedener höherer Hydrate gemessen.

Auch von Thomsen ist<sup>4)</sup> der gleiche Gegenstand bearbeitet worden. Die Resultate beider Forscher sind ausserordentlich verschieden. Ich stelle diese Wärmemengen bei der Verbindung von  $H^2SO^4$  mit  $nH^2O$  zusammen

| n | Pfaundler | Thomsen |
|---|-----------|---------|
| 1 | 67.76     | 63.79   |
| 2 | 99.98     | 94.18   |
| 3 | 117.84    | 111.37  |
| 5 | 135.62    | 131.08  |

Pfaundler stellt seine Resultate ebenso wie Thomsen durch eine Formel von der Form  $Q = \frac{n}{n+a} \cdot c$  dar, nur sind die Konstanten

|   | Pfaundler | Thomsen |
|---|-----------|---------|
| a | 1.588     | 1.798   |
| c | 179.20    | 178.60  |

<sup>1)</sup> Pogg. 80, 385. 1840.

<sup>2)</sup> Abria, A. ch. ph. 12, 167. 1844; — Graham, Phil. Mag. 1843; — Thomsen, Pogg. 90, 261. 1853; — Favre u. Silbermann, A. ch. ph. (3) 37, 406. 1853; — Favre und Quillard, C. r. 50, 1150. Deville, C. r. 50, 534 und 584. 1853; — Pfaundler, Festschr. z. 43. Naturf.-Vers. Innsbruck 1869. Ders. Wien. Ak. Ber. (2) 71, 155. Thomsen 5, 187, B. 3, 496. 1870. Pickering, Journ. Chem. Soc. 1890, 94.

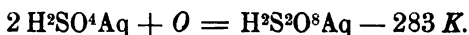
<sup>3)</sup> Wien. Ak. Ber. (2) 71, 155. 1875.

<sup>4)</sup> B. 3, 496. 1870 und Th. U. III, 44.

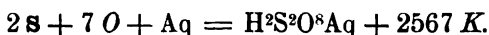
Während die Konstante  $c$ , welche die Wärmeentwicklung bei unendlicher Verdünnung angiebt, ziemlich gleich bestimmt ist, zeigt die andere eine starke Abweichung.

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung über die Verdünnungswärme der Schwefelsäure hat Pickering<sup>1)</sup> ausgeführt. Die Wärmeentwicklung für die Reaktion  $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$  ergibt sich darnach zu 67  $K$ , also gleich dem Wert von Pfaundler. Die Versuche mit sehr grossen Verdünnungen ergeben, dass die entsprechenden Wärmeentwicklungen viel bedeutender sind, als sie sich aus der Interpolationsformel von Thomsen ergeben; Pickering führte seine Versuche bis  $\text{H}^2\text{SO}^4 + 8000 \text{H}^2\text{O}$ , und eine kleine Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergibt 211  $K$  als die maximale Wärmeentwicklung, statt des von Thomsen und Pfaundler berechneten Wertes 179  $K$ .

6. **Überschwefelsäure.** Diese von Berthelot entdeckte Verbindung ist von demselben auch thermisch untersucht worden<sup>2)</sup>, indem er sie in der schwefelsäurehaltigen Lösung, wie sie durch Elektrolyse erhalten wird, mit Jodkalium zerlegte und alsdann durch Zusatz von schwefliger Säure das Jod wieder in Jodwasserstoff überführte. Die Einzelheiten sind nicht mitgeteilt, nur dass die Reaktionswärme in Summa 920  $K$  ausmacht. Davon kommen 637  $K$  auf die Oxydation der schwefligen Säure durch freien Sauerstoff, so dass, da das Jodkalium in seinen früheren Zustand zurückgeführt wird, für die Zersetzung der Überschwefelsäure in Schwefelsäure und Sauerstoff 283  $K$  bleiben. Umgekehrt ist

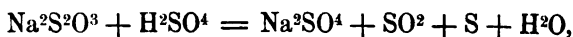


Die Bildungswärme ist daher



Die Zersetzungswärme der Überschwefelsäure bei der Umwandlung in Schwefelsäure und Sauerstoff ist grösser, als die des Wasserstoffhyperoxyds.

7. **Thioschwefelsäure.** Favre<sup>3)</sup> bestimmte im Quecksilberkalorimeter die Bildungswärme der Thioschwefelsäure durch Zersetzung des Natriumthiosulfats mit Schwefelsäure nach der Formel



doch ist die Reaktion keineswegs so präzise, wie sie für thermochemische Zwecke sein müsste. Eine gute Methode ist dagegen die gleichfalls von

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1890, 110.

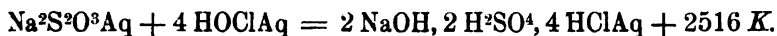
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 194. 1880.

<sup>3)</sup> Journ. de pharm. (3) 26, 341. 1853.

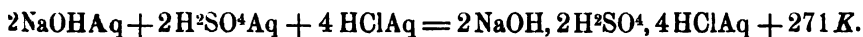


Favre ausgeführte Oxydation des Salzes mit unterchloriger Säure. Indessen scheinen seine Zahlen einen Druckfehler zu enthalten, da sie mit den späteren nicht zu vereinigen sind.

Dieselbe Methode ist später von J. Thomsen<sup>1)</sup> für den gleichen Zweck benutzt worden und ergab



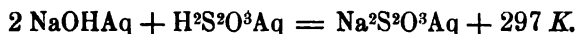
Die Reaktionsflüssigkeit enthält neben zwei Äquivalenten Natron vier Äquivalente Schwefel- und vier Äquivalente Salzsäure, und die Berechnung der Wärmetönung hängt davon ab, wie das Natron sich zwischen beide Säuren verteilt. Nach später zu besprechenden Versuchen gilt für die Reaktion der drei Stoffe in den angegebenen Verhältnissen



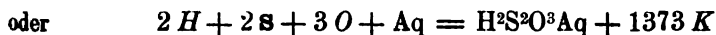
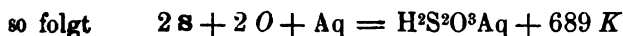
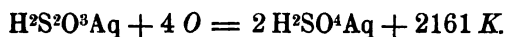
Für den mit Hilfe von unterchloriger Säure übertragenen Sauerstoff haben wir (S. 106)



Ferner stellt Thomsen fest, dass die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure um etwa 22 K grösser ist als die von zwei Äquivalenten Salzsäure, so dass

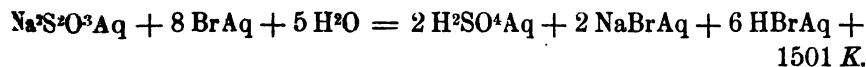


Für die Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure folgt also



als Bildungswärme der Thioschwefelsäure.

Die Bildungswärme der Thioschwefelsäure ist in neuerer Zeit von Berthelot<sup>2)</sup> zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht worden. Er oxydierte eine Lösung von Natriumthiosulfat durch Brom und fand dabei

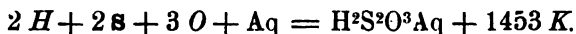


Die Lösungswärme des Broms in der angewendeten Flüssigkeit beträgt 13.5 K für jedes Atom. Macht man die Annahme, dass die

<sup>1)</sup> Th. U. II, 256.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 460. 1889.

Neutralisationswärme der Thioschwefelsäure gleich der des Gemenges von Schwefel- und Bromwasserstoffsäure ist, was der Wahrheit ziemlich nahe kommen wird, so kann man in der obigen Gleichung  $2\text{H}$  statt  $2\text{Na}$  schreiben und erhält durch Einsetzung der Bildungswärme

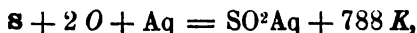


Die Zahl weicht ziemlich erheblich von der von Thomsen ab. Um sie zu kontrollieren, hat Berthelot Natriumthiosulfat durch Jod in Tetrathionat verwandelt, und fand

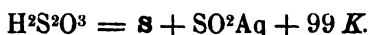


Thomsen hatte  $80\text{K}$  gefunden. Nun ist die Bildungswärme der wässrigen Tetrathionsäure (s. w. u.) nach den Oxydationsversuchen von Berthelot gleich  $2559\text{K}$ . Unter der Voraussetzung, dass die in Frage kommenden Neutralisationswärmen sich ausgleichen, folgt die Bildungswärme der Thioschwefelsäure gleich  $1368\text{K}$ . Diese Zahl ist aber erhalten, indem bei der Berechnung der Oxydationsversuche mit Tetrathionsäure die Hilfskonstanten nach den Werten von Thomsen eingesetzt wurden. Unter alleiniger Benutzung seiner eigenen Daten berechnet Berthelot die Bildungswärme der Thioschwefelsäure nach der ersten Versuchsreihe zu  $1496\text{K}$ , nach der zweiten zu  $1460\text{K}$ .

Die aus ihren Salzen freigemachte Thioschwefelsäure zersetzt sich sehr leicht in Schwefel und schweflige Säure. Kombiniert man die von Thomsen gegebene Gleichung mit der für die Bildung der schwefligen Säure (S. 122)



so folgt



Diese Zersetzung müsste also mit einer allerdings nicht besonders grossen Wärmeentwicklung verknüpft sein.

Berthelot weist nun darauf hin, dass aus seinen Zahlen folge, dass die Zersetzung der Thioschwefelsäure in Schwefel und schweflige Säure unter Wärmeabsorption erfolgen müsse, da die Bildungswärme der ersten die grössere ist, nach Thomsens Zahlen müsste umgekehrt, wie erwähnt, sich dabei Wärme entwickeln. Nun hat Berthelot bei der Zersetzung des Natriumthiosulfats mit Salzsäure eine Wärmeabsorption von  $-26\text{K}$  beobachtet, was zu gunsten seiner Zahlen spricht.

8. **Unterschwefelsäure.** Über Dithionsäure besitzen wir eine Untersuchung von Thomsen <sup>1)</sup> vom Jahre 1852, durch welche festgestellt

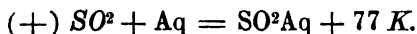
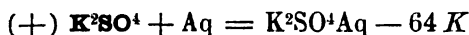
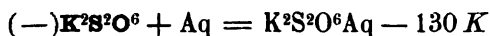
<sup>1)</sup> Th. U. II. 260.

wurde, dass die Umwandlung des festen unterschwefelsauren Kalis in schwefelsaures unter Freiwerden von Schwefeldioxyd keine merkliche Wärmetönung zur Folge hat. Wir können also setzen



Um aus dieser Gleichung die Bildungswärme der wässerigen Unterschwefelsäure zu ermitteln, denken wir uns das feste Kaliumsalz gelöst, in Säure und Basis getrennt, erstere in Schwefelsäure und schweflige Säure zerlegt, letztere mit der gebildeten Schwefelsäure vereinigt und endlich sowohl das Kaliumsulfat wie die schweflige Säure vom Wasser getrennt. Die Summe der entsprechenden Wärmewirkungen muss gleich Null sein, da durch die angegebenen Vorgänge das in der ersten Gleichung ausgedrückte Resultat, Zerlegung des Dithionats in Sulfat und Schwefeldioxyd, erreicht wird.

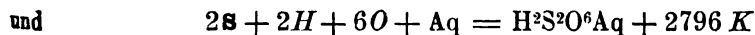
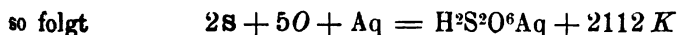
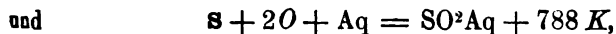
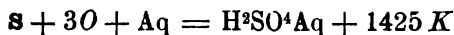
Für diesen Gang hat Thomsen folgende Messungen gemacht



Addiert man nach Multiplikation mit dem vorgesetzten Zeichen, so folgt



Der Zerfall der wässerigen Dithionsäure in Schwefel- und schweflige Säure entwickelt 101 K. Zerlegt man die beiden Glieder rechts, deren Bildungswärmen bekannt sind



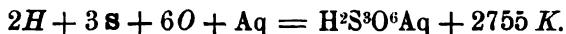
als Bildungswärme der wässerigen Dithionsäure aus ihren Elementen.

9. **Trithionsäure.** Berthelot<sup>1)</sup> hat zur Bestimmung der Bildungswärme der Trithionsäure das Kaliumsalz derselben,  $\text{K}^2\text{S}^3\text{O}^6$ , mit Brom oxydiert. Die Auflösungswärme des Salzes beträgt  $-130 K$ , die Oxydationswärme der Lösung



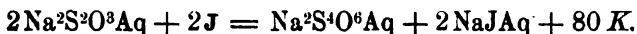
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 440. 1889.

Setzt man unter der Annahme, dass die Neutralisationswärme der Trithionsäure gleich der der Bromwasserstoffsäure sei, dass man also das Kalium durch Wasserstoff ersetzt denken kann, die Bildungswärmen ein und nimmt Rücksicht darauf, dass die Lösungswärme des Broms in der Reaktionsflüssigkeit  $13.5\text{ K}$  für jedes Atom Brom beträgt, so folgt

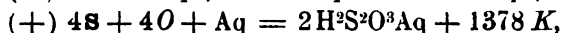
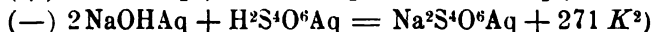
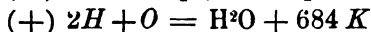
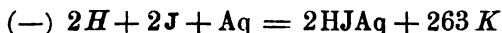


Die Lösungswärme des Natriumtrithionats,  $Na^2S^3O^6 \cdot 3H^2O$ , beträgt  $-101\text{ K}$ . Die Oxydation der Lösung mit Brom gab  $1607\text{ K}$ , hinreichend nahe dem ersten Wert.

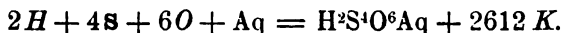
10. Tetrathionsäure. Die Reaktion von Fordos und Gelis, Einwirkung des Jods auf unterschwefligsaures Natron, ist von Thomsen<sup>1)</sup> zur thermochemischen Charakteristik der Tetrathionsäure benutzt worden. Es ergab sich



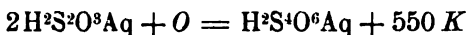
Wird hierzu (unter Berücksichtigung der Zeichen) addiert



so folgt die Bildungswärme der Tetrathionsäure aus Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff und Wasser

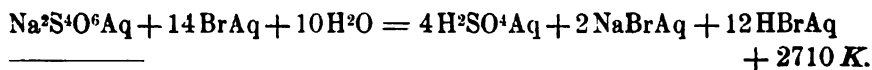


Lässt man die letzte Gleichung (Bildungswärme der unterschwefligen Säure) weg, so erhält man



als Oxydationswärme von unterschwefliger Säure zu Tetrathionsäure.

Berthelot<sup>3)</sup> bestimmte die Bildungswärme der Tetrathionsäure durch Oxydation des Natriumsalzes mit Brom. Das Salz  $Na^2S^4O^6 \cdot 2H^2O$  löst sich in Wasser mit  $-97\text{ K}$ . Die Oxydation mit Brom ergab  $2614\text{ K}$  für das feste Salz, somit für das gelöste

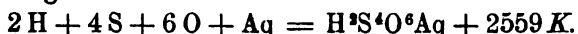


<sup>1)</sup> Th. U. II, 262.

<sup>2)</sup> Die Neutralisationswärme der Tetrathionsäure ist von Thomsen nicht gemessen, sondern als wahrscheinlich gleich der der Dithionsäure angenommen worden.

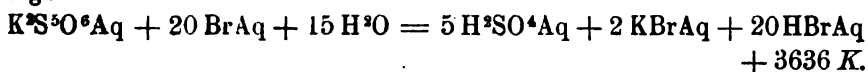
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 450. 1889.

Unter denselben Voraussetzungen wie bei der Trithionsäure berechnet sich die Bildungswärme der Tetrathionsäure

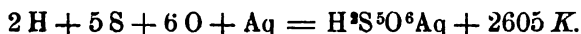


Angesichts der starken Multiplikation der in die Gleichungen eingehenden Werte ist der Unterschied von 53 K gegen Thomsens Zahl nicht sehr gross zu nennen.

11. **Pentathionsäure.** Ähnlich wie die anderen Polythionsäuren untersuchte Berthelot<sup>1)</sup> auch diese durch Oxydation mit Brom. Das Kaliumsalz  $\text{K}^2\text{S}^5\text{O}^8 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wurde in Wasser gelöst verwendet und ergab



Daraus folgt die Bildungswärme der Pentathionsäure, wenn man die Unterschiede der Neutralisationswärmen vernachlässigt, gleich



Vergleicht man die Bildungswärmen der verschiedenen Polythionsäuren, so erhält man folgende Tabelle:

|                 |                  |
|-----------------|------------------|
| Dithionsäure    | 2796 K           |
| Trithionsäure   | 2755 K (2692 K)  |
| Tetrathionsäure | 2710 K (2728 K)  |
| Pentathionsäure | 2605 K (2832 K). |

Die beigeschriebenen Zahlen in Klammern sind die von Berthelot selbst berechneten. Wie man aus beiden Reihen sieht, ist die Bindung der weiteren Schwefelatome an die Dithionsäure nicht von sehr bedeutenden Wärmewirkungen begleitet. Nach den Zahlen von Thomsen würde der Schwefel sogar unter Wärmeabsorption aufgenommen.

12. **Schwefelchlorür.** Die Bildung des Schwefelchlorürs aus Schwefel und Chlor ist von Ogier<sup>2)</sup> auf direktem Wege zu 176 K bestimmt worden. Die spezifische Wärme des Chlorürs fand derselbe gleich 0.220 zwischen 70° und 12°, die Molekularwärme also 0.297 K; die latente Dampfwärme gleich 66.7 K.

Thomsen<sup>3)</sup> erhielt für die gleiche Reaktion verschiedene Zahlen, je nachdem mehr oder weniger Schwefel unverbunden blieb, da dieser sich unter Wärmeabsorption (etwa 8.3 K) in dem Schwefelchlorür auflöst. Für den Fall, dass aller Schwefel in Chlorür übergeht, gilt



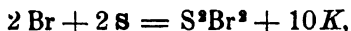
Der Unterschied beider Werte ist beträchtlich.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 455. 1889.

<sup>2)</sup> C. r. 92, 922. 1881.

<sup>3)</sup> Th. U. 11, 309.

13. **Schwefelbromür.** Mit Brom und Schwefel erhielt Ogier (l. c.)



also eine kleine Wärmeentwicklung.

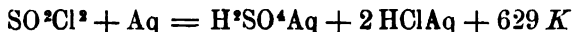
14. **Schwefeljodür.** Die Bildung des Schwefeljodürs endlich erfolgt ohne wesentlichen thermischen Effekt. Denn die Lösungen beider Komponenten in Schwefelkohlenstoff lassen sich ohne jede Wärmewirkung mischen; andererseits ist die Lösungswärme des Schwefeljodürs in Schwefelkohlenstoff — 56 *K*, während das Jod sich mit — 28 *K* und der Schwefel mit — 8 *K* löst.

15. **Sulfurylchlorid.** Von Ogier<sup>1)</sup> ist Sulfurylchlorid mit Kalilösung zersetzt worden; die Reaktion entwickelt 1198 *K*. Zieht man die Neutralisationswärme des Kaliumsulfats, 314 *K*, und die des Chlors,  $2 \times 137 = 274$  *K*, ab, so bleibt



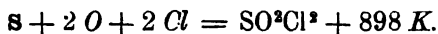
Die Molekularwärme fand derselbe 0.315 *K*, die Dampfwärme 71 *K*.

Durch einen kleinen Zusatz von Jod bewirkte Thomsen<sup>2)</sup>, dass das Sulfurylchlorid sich schnell und glatt mit Wasser umsetzte, während ohne denselben auch nach einer halben Stunde die Reaktion nicht zu Ende ging. In drei Versuchen wurde erhalten

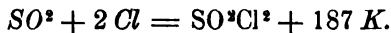


ziemlich übereinstimmend mit Ogiers Messung.

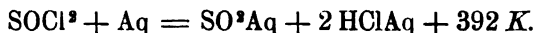
Vereinigt man diese Gleichung mit denen für die Bildungswärme der Salzsäure, des Wassers und der Schwefelsäure, so folgt



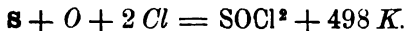
Für die bekannte Bildung des Stoffes aus Schwefeldioxyd und Chlor haben wir nach Abzug der Bildungswärme des ersteren, 711 *K*,



16. **Thionylchlorid.** Ogier hat ferner (l. c.) Thionylchlorid,  $\text{SOCl}^2$  mit Wasser zerlegt und erhielt



Durch Einsetzen der Bildungswärme folgt



Die Molekularwärme ergab sich zu 0.289 *K*, die Dampfwärme zu 64.8 *K*.

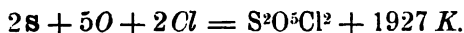
17. **Pyrosulfurylchlorid.** Endlich untersuchte derselbe das Pyrosulfurylchlorid,  $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$  durch Zersetzen mit Kali, wobei 2224 *K* er-

<sup>1)</sup> C. r. 94, 83. 1872.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 310.

halten wurden. Die Bildungswärme ergibt sich hieraus zu 1630 *K*. Die Molekularwärme beträgt 0.555 *K*, die Dampfwärme 132 *K*.

Das Pyrosulfurylchlorid ist später von Konowalow<sup>1)</sup> gleichfalls untersucht worden. Durch Auflösen desselben in Kali erhielt er eine erheblich kleinere Zahl, 1927 *K*, woraus eine entsprechend grössere Bildungswärme, 1927 *K*, folgt. Ebenso fand Konowalow eine ganz andere Verdampfungswärme, 76 *K*. Wir ziehen die letzten Zahlen vor und setzen



## § 8. Selen und seine Verbindungen.

1. Selen. Die spezifische Wärme des Selens ist von Regnault für das amorphe wie für das krystallisierte gleich gross, 0.0746, gefunden worden, die Atomwärme ist daher 0.0590 *K*. Aus den Angaben Regnaults über die Selbsterwärmung des Selens beim Übergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand lässt sich entnehmen, dass dabei etwa 18 *K* frei werden.

Messungen hierüber rühren von C. Fabre<sup>2)</sup> her, welcher amorphes Selen dadurch in metallisches umgewandelt hat, dass er die erforderliche Erwärmung innerhalb des Kalorimeters durch Zusammentreten von Schwefelsäure und Wasser hervorbrachte. Das glasartige Selen ergab bei seiner Umwandlung in krystallinisches + 56 *K*, das durch Wechselwirkung von Selenwasserstoff mit Selendioxyd gefällte amorphe Selen + 53 *K*. Die Umwandlungswärme ist also in beiden Fällen nahe gleich, und die beiden Formen des amorphen Selens sind thermisch nicht verschieden.

Das Ergebnis wurde durch Auflösung des Selens in Bromwasser geprüft. Metallisches Selen ergab dabei 430 *K*. Mit Selen, welches durch die Einwirkung der Luft auf Selenwasserstofflösung erhalten war, wurde 433 *K* erhalten, also die gleiche Zahl. Dagegen ergab glasartiges Selen 487 *K*, und der Unterschied von 47 *K* kommt dem oben gefundenen 53 *K* nahe.

Von E. Petersen<sup>3)</sup> sind die verschiedenen Formen des Selens eingehender untersucht worden. Das durch Reduktionsmittel gefällte amorphe Selen ( $\text{Se}_a$ ) ist in Schwefelkohlenstoff löslich, wenn es nicht erwärmt worden ist; beim Erwärmen wird es in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Das glasartige Selen, wie es durch Schmelzen und schnelles Erkalten erhalten wird, ist ein Gemenge von löslichem und unlöslichem

<sup>1)</sup> B. 16, 2629. 1883.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 472. 1887.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 612. 1891.

Selen in wechselnden Verhältnissen. Ausserdem wurde unterschieden: monoklines Selen ( $\text{Se}_\beta$ ), in Schwefelkohlenstoff löslich, und krystallinisches Selen ( $\text{Se}_\gamma$ ), wie es durch längeres Erhitzen von frisch geschmolzenem Selen auf  $180^\circ$  erhalten wird. Mit diesem ist thermisch gleich das durch den Luftsauerstoff aus den Alkaliseleniden gefällte Selen.

Die Energiedifferenzen ergaben sich wie folgt

$$\text{Se}_\alpha - \text{Se}_\beta = 10.5 K$$

$$\text{Se}_\alpha - \text{Se}_\gamma = 14.3 K.$$

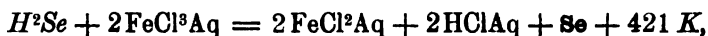
Die Zahlen sind bedeutend kleiner, als die von Fabre beobachteten. Die Methode bestand in der Überführung des Selens in das Chlorür,  $\text{Se}^2\text{Cl}^2$ .

In Bezug auf das Atomvolum folgt das Selen derselben Regel, wie der Schwefel (S. 120).

Den weiteren Rechnungen soll das krystallinische Selen als die Form mit dem geringsten Energiegehalt zu Grunde gelegt werden.

2. **Selenwasserstoff.** Hautefeuille<sup>1)</sup> hat Selen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht; es findet ein Austausch unter sehr geringer Wärmeentwicklung, etwa  $11 K$  statt. Da die Bildungswärme des Jodwasserstoffs  $-61 \times 2 K$  beträgt, ist die des Selenwasserstoffs  $-111 K$ .

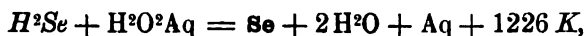
Fabre<sup>2)</sup> hat die Bildungswärme des Selenwasserstoffs nach drei Methoden gemessen. Die erste bestand in der Oxydation mit Eisenchlorid



woraus sich die Bildungswärme des gasförmigen Selenwasserstoffs zu  $-190 K$  berechnet.

Die Zahl weicht bedeutend von der von Hautefeuille ab. Sie bezieht sich auf amorphes Selen.

Ferner wurde Selenwasserstoff mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert



woraus sich die Bildungswärme zu  $-310 K$ , weit abweichend von der vorigen berechnet. Fabre berechnet allerdings  $-186 K$ , aber unter Benutzung eines ganz falschen Wertes ( $340 K$  statt  $452 K$ ) für die Bildungswärme des Wasserstoffsuperoxyds.

Endlich wurde eine Lösung von seleniger Säure mit gasförmigem Selenwasserstoff gefällt

<sup>1)</sup> C. r. 68, 1554. 1868.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 485. 1887.

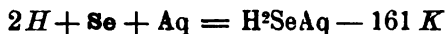




woraus die Bildungswärme des Selenwasserstoffs sich gleich  $-204 K$  ergibt. Im Mittel können wir  $-197 K$  setzen. Die Zahl bezieht sich auf amorphes Selen; für krystallinisches haben wir



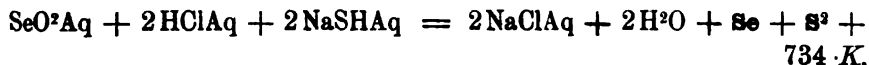
Die Lösungswärme des Selenwasserstoffs beträgt  $93 K$ , so dass die Bildungswärme des gelösten Selenwasserstoffs



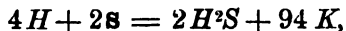
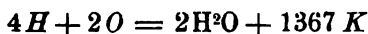
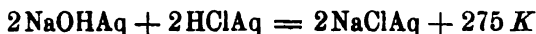
beträgt.

**3. Selenige Säure.** Aus Versuchen von Favre über die Oxydation der selenigen Säure und des Selen mit unterchloriger Säure lässt sich die Bildungswärme der selenigen Säure indirekt bestimmen. Die Versuche, auf deren Einzelheiten ich später zurückkomme, geben  $559 K$  für die Oxydation des Selen zu einer wässerigen Lösung von seleniger Säure.

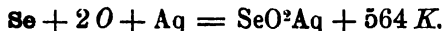
Von Thomsen ist<sup>1)</sup> ein anderer Weg eingeschlagen worden; er zersetzte eine salzsaure Lösung von seleniger Säure mit Natriumhydrosulfid, wobei Chlornatrium, Selen und Schwefel entsteht



Zur Elimination der fremden Glieder dienen die Gleichungen



und es folgt



Nach einer zweiten Methode hat Thomsen später<sup>2)</sup> denselben Wert ermittelt, indem er die bei der Bildung des Selenchlorids entwickelte Wärme, sowie die Auflösungswärme desselben mass.

Die erste Grösse wurde in zwei Stufen bestimmt, zuerst wirkte Chlor auf einen Überschuss von Selen unter Bildung von Selenchlorür,  $Se^2Cl^2$ ,



<sup>1)</sup> Th. U. II, 209 aus B. 6, 528. 1873.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 313.

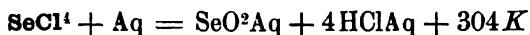
Sodann wurde Selenchlorür mit einem Überschusse von Chlor behandelt, wobei das Tetrachlorid entstand



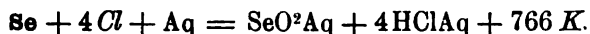
Daraus folgt



Die Auflösung des letzteren in Wasser ergab endlich



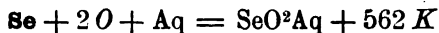
so dass



Die Bildung der selenigen Säure ist ein Oxydationsvorgang durch Chlor und Wasser; für diesen haben wir (S. 104)

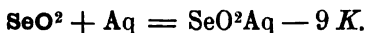


so dass



übereinstimmend mit dem ersten Werte.

Zum festen Selendioxyd gelangt man durch die Lösungswärme desselben, die von Thomsen zu  $-9\text{ K}$  bestimmt wurde,



Dadurch wird



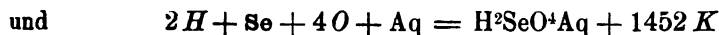
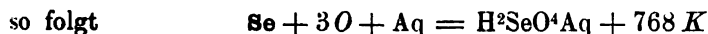
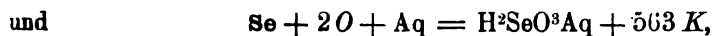
Die Zahl ist bedeutend kleiner, als die Bildungswärme der schwefligen Säure,  $711\text{ K}$ , obwohl hier ein fester Stoff statt des gasförmigen entsteht; dem entspricht die leichtere Reduzierbarkeit der selenigen Säure gegenüber der schwefligen. Dass aber die erstere überhaupt so leicht, z. B. durch organische Stoffe, reduziert wird, erscheint bei der immerhin hohen Bildungswärme ziemlich auffällig und erinnert an das Verhalten der Jodsäure.

4. **Selensäure.** Ein Gramm Selen giebt nach Favre<sup>1)</sup> bei der Oxydation mit unterchloriger Säure  $1462\text{ cal.}$ , somit ( $\text{Se} = 79$ ) ein Atom  $1157\text{ K}$ . Bei der Oxydation mit unterchloriger Säure werden auf drei Sauerstoffatome  $281\text{ K}$  frei, die in Abzug zu bringen sind; somit folgt für die Oxydationswärme  $876\text{ K}$ .

Auch nach demselben Autor ist die Oxydation von  $1\text{ g}$  Selendioxyd durch unterchlorige Säure mit einer Wärmeentwicklung von  $370\text{ cal.}$  verbunden, was für  $\text{SeO}^2 = 111\text{ g}$   $411\text{ K}$  geben würde, Zahlen, welche sich mit denen von Thomsen durchaus nicht vereinigen lassen.

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 416. 1858.

Thomsen<sup>1)</sup> oxydierte gleichfalls selenige Säure mit unterchloriger Säure.



als Bildungswärme der wässerigen Selenensäure.

5. **Chloride des Selens.** Bei Gelegenheit der selenigen Säure sind bereits die von Thomsen gemessenen Bildungswärmen der beiden Selenchloride mitgeteilt worden; sie betragen



Daraus folgt, dass das Chlor in beiden Verbindungen mit fast derselben Wärmeentwicklung aufgenommen ist, nämlich auf 2Se die beiden ersten Chloratome mit je 111 K, die sechs letzten mit je 117 K. Der Unterschied entspricht dem Umstande, dass im ersten Falle aus einem festen Körper ein flüssiger, im zweiten aus einem flüssigen ein fester Körper entsteht.

## § 9. Tellur und seine Verbindungen.

1. **Tellur.** Die spezifische Wärme des Tellurs beträgt 0.0474, seine Atomwärme also 0.060 K; diese Zahl ist nach Fabre<sup>2)</sup> nicht merklich abhängig von den allotropen Zuständen des Elements.

Durch Sublimation in Wasserstoff erhaltenes krystallisiertes Tellur löst sich in einem Gemenge von Brom und Bromwasser nach Berthelot und Fabre<sup>3)</sup> mit 667 K für ein Atom Tellur, während das mit schwefeliger Säure aus salzsauren Lösungen gefällte amorphe Tellur nur 425 K entwickelt. Das aus Telluriden durch die Wirkung des Luftsauerstoffs gefällte Tellur gab 668 K, wie das sublimierte, ebenso das aus Tellurwasserstoff abgeschiedene. Der Übergang des krystallisierten Tellurs in amorphes würde also, entgegen den Analogien, eine sehr bedeutende Wärmemenge, 241 K, entwickeln.

Durch plötzliches Abkühlen von geschmolzenem Tellur erhält man Produkte mit Bromierungswärmen von 414 bis 581 K, also Gemenge von amorphem und krystallinischem Tellur.

2. **Tellurwasserstoff.** Berthelot und Fabre<sup>4)</sup> zersetzten Tellur-

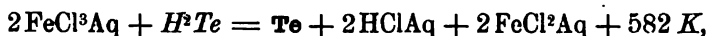
<sup>1)</sup> B. 6, 528. 1873. Th. U. II, 273.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 101. 1888.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 94. 1888.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 106. 1888.

wasserstoff durch Eisenchlorid, wobei krystallinisches Tellur entsteht, und erhielten für die Reaktion



woraus die Bildungswärme des Tellurwasserstoffs folgt



In der Reihe S, Se, Te nehmen die Bildungswärmen der analogen Wasserstoffverbindungen regelmässig ab.

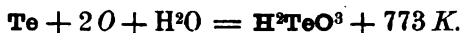
3. **Tellurdioxyd.** Die Bildungswärme des Tellurchlorids und der tellurigen Säure sind von Thomsen früher<sup>1)</sup> durch Reduktion der letzteren mittels Zinnchlorür bestimmt worden. Später<sup>2)</sup> benutzte er die direkte Bildung des Tellurchlorids aus Tellur und Chlor unter Mitwirkung von etwas Schwefelchlorür, wodurch die Verbindung schnell und regelmässig wurde. Es ergab sich



Der entstandene Körper wurde mit Wasser zersetzt, wodurch Salzsäure neben telluriger Säure entstand

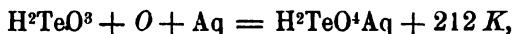


Die Summe beider Werte giebt die Oxydationswärme des Tellurs durch Chlor und Wasser; unter Berücksichtigung der entsprechenden Konstanten folgt



Hierbei ist zu beachten, dass die tellurige Säure sich in verdünnter Salzsäure ohne merkliche Wärmetönung löst; es gilt daher dieselbe Zahl für gelöste wie für feste Säure.

4. **Tellursäure.** Bei der Behandlung der in verdünnter Salpetersäure gelösten tellurigen Säure mit Kaliumpermanganat bildet sich Tellursäure neben Mangandioxydhydrat. Bei dieser Zersetzung des Oxydationsmittels werden für jedes Sauerstoffatom 186 K entwickelt (s. w. u.), während die ganze Wärmetönung 398 K beträgt; der Unterschied, 212 K, entspricht der Oxydation der tellurigen Säure zur Tellursäure



so dass für die Bildung der Tellursäure aus Tellur, Sauerstoff und Wasser erfolgen



## § 10. Stickstoff und seine Verbindungen.

1. **Stickstoff.** Die spezifische Wärme des Stickstoffs ist von Regnault gleich 0.2438, und bis 200° unabhängig von der Temperatur

<sup>1)</sup> B. 6, 528. 1873.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 276 und 318.

gefunden worden; die Molekularwärme beträgt daher  $0.0684 K$  bei konstantem Druck und  $0.0484 K$  bei konstantem Volum. Bei viel höheren Temperaturen macht sich nach den Versuchen von Mallard und Le Chatelier, sowie denen von Berthelot und Vieille (S. 100) eine Zunahme geltend, die nach den ersteren  $0.0000062 K$  für jeden Grad beträgt, nach den anderen entspricht sie zwischen  $2000^\circ$  und  $4000^\circ$  der Formel  $0.067 + 0.000016 (t - 2800)$ .

2. **Ammoniak.** Spezifische Wärme nach Regnault  $0.5084$ ; E. Wiedemann hat die Abhängigkeit derselben von der Temperatur bestimmt und bei  $0^\circ$   $0.5009$ , bei  $100^\circ$   $0.5317$  und bei  $200^\circ$   $0.5629$  gefunden. Die Molekularwärme beträgt daher  $0.0852$ ,  $0.0905$  und  $0.0958 K$ .

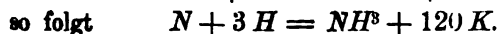
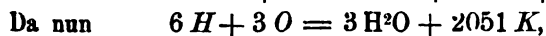
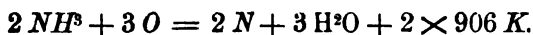
Die spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks fand H. v. Strombeck<sup>1)</sup> gleich  $1.23$  zwischen  $30^\circ$  und  $60^\circ$ , die Molekularwärme ist also  $0.209 K$ , doppelt so gross wie im gasförmigen Zustande. Hierin verhält sich das Ammoniak dem Wasser ähnlich. Die molekulare Verdampfungswärme ist  $49.7 K$  bei  $17^\circ$ .

Die ersten Versuche über die Bildungswärme des Ammoniaks rühren von Favre und Silbermann<sup>2)</sup> her, welche ihren Rechnungen die Reaktion des Chlors auf wässriges Ammoniak nach dem Schema  $NH^3 + 3Cl = 3HCl + N$  zu Grunde legten. Dieselbe Reaktion ist dann später von Thomsen<sup>3)</sup> benutzt worden.

Indessen zeigte Berthelot<sup>4)</sup>, dass der Vorgang in verdünnten Lösungen gar nicht der Voraussetzung gemäss verläuft. Es entwickelt sich nur ein Teil des Stickstoffs, und in der Lösung bildet sich eine merkliche Menge von unterchlorigsaurem Ammoniak.

Berthelot führte deshalb die unmittelbare Verbrennung des Ammoniaks mit Sauerstoffgas im Verbrennungskalorimeter aus, wobei sich ergab, dass die von Favre und Silbermann und von Thomsen abgeleiteten Zahlen sehr bedeutende Fehler enthielten. Die Verbrennungswärme des Ammoniaks ergab sich zu  $913 K$ .

Thomsen wiederholte<sup>5)</sup> diesen Versuch in beträchtlich grösserem Massstabe und bestätigte Berthelots Zahl. Er stellte acht Verbrennungen an; das Mittel ergibt sich unter Berücksichtigung einiger Korrektionsgrössen etwas kleiner als nach Berthelot



<sup>1)</sup> Journ. of the Franklin Inst. Dec. 1890 u. Jan. 1891.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 412. 1852.

<sup>3)</sup> Pogg. 148, 380. 1873.

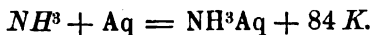
<sup>4)</sup> C. r. 89, 877. 1879.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 469. 1880.

Die Bildung des Ammoniaks aus seinen Elementen findet also unter ziemlich starker Wärmeentwicklung statt. Trotzdem erfolgt sie weder freiwillig, noch kann sie durch den elektrischen Funken eingeleitet werden. Umgekehrt zerfällt das fertige Ammoniak durch den elektrischen Funken beinahe vollständig in seine Elemente; unter dem Einflusse der dunklen Entladung bleiben nur etwa drei Prozent verbunden, und ebensoviel des Gemisches der Gase verbindet sich durch lange fortgesetzte elektrische Entladungen<sup>1)</sup>. Auch zerfällt das Ammoniak bei gelinder Glühhitze.

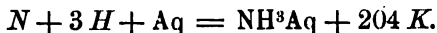
Bei der Bildung des Ammoniaks findet eine Zusammenziehung von 4 Vol. auf 2 statt, wodurch (vgl. S. 81) eine Wärmeentwicklung von  $2 \times 5.8 K$  bedingt ist; um soviel weniger betrüge die Verbindungswärme bei konstantem Volum. Ferner hat die Temperatur einen Einfluss auf die Bildungswärme, nach den oben mitgeteilten Atomwärmen beträgt derselbe  $+ 0.050 t$ .

Die Bildung von wässrigem Ammoniak enthält noch die Auflösungswärme des Gases in Wasser. Favre und Silbermann fanden dafür 87 K. Thomsen<sup>2)</sup> bestimmte denselben Wert sehr sorgfältig und fand



Berthelot<sup>3)</sup> erhielt wieder etwas höhere Zahlen 87 bis 88 K; in der Folge soll Thomsens Zahl benutzt werden.

Für die Bildungswärme des wässrigen Ammoniaks ist



Der Wert ist einigermassen abhängig von der Verdünnung, indem konzentrierte Lösungen auf Wasserzusatz Wärme entwickeln. Berthelot<sup>4)</sup> hat darüber eine Untersuchung gemacht und stellt die Ergebnisse derselben durch eine Interpolationsformel  $Q = \frac{12.7}{n} K$  dar, wo Q die Wärmemenge ist, welche eine Ammoniaklösung  $NH^3 + nH_2O$  beim Verdünnen mit viel Wasser entwickelt.

Auch Thomsen<sup>5)</sup> hat die Verdünnungswärme von Ammoniaklösungen untersucht und naheliegende Werte gefunden.

**3. Stickstoffoxydul.** Die spezifische Wärme des Stickstoffoxyduls ist von Regnault zu 0.2262 bestimmt worden. E. Wiedemann hat ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht; er fand

<sup>1)</sup> Berthelot, Méc. chim. II, 375.

<sup>2)</sup> Pogg. 148, 381. 1872.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 526. 1875.

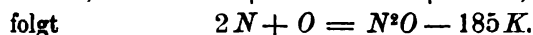
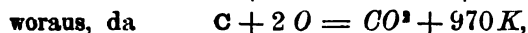
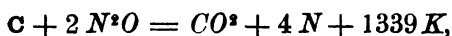
<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 526. 1875.

<sup>5)</sup> Th. U. III, 85.

| Temperatur | spez. Wärme | Molekularwärme |
|------------|-------------|----------------|
| 0°         | 0.1983      | 0.0873         |
| 100°       | 0.2212      | 0.0974         |
| 200°       | 0.2442      | 0.1076         |

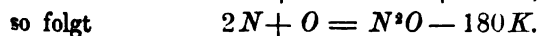
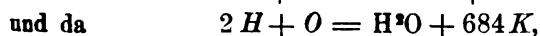
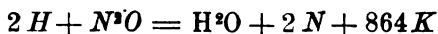
Die Bildungswärme des Stickoxyduls ist negativ; seine Zerlegung in die Elemente findet unter erheblicher Wärmeentwicklung statt. Dem entsprechend fand schon Dulong<sup>1)</sup>, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd im Stickoxydul mit viel grösserer Wärmeentwicklung verbrennen, als im freien Sauerstoff. Aus den angegebenen Zahlen, dass 1 l Wasserstoff dabei 5211 cal., 1 l Kohlenoxyd 5549 cal. geben, berechnet sich die Zerlegungswärme zu 478 und 464 K. Die Zahlen stimmen überein, sind aber viel zu gross, da der Wert nach späteren Messungen nicht über 180 K beträgt.

Favre und Silbermann<sup>2)</sup> benutzten als verbrennenden Stoff Holzkohle und erhielten nach Anbringung einer Korrektur für das beim Vorgang gebildete Kohlenoxyd



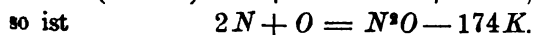
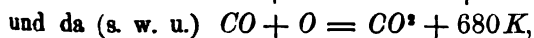
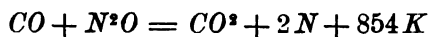
Eine zweite Versuchsreihe wurde ausgeführt, indem die Hitze einer in Sauerstoff verbrennenden Quantität Holzkohle benutzt wurde, um eine gewisse Menge Stickoxydul zu zersetzen, ohne dass das Gas in direkter Berührung mit der brennenden Kohle war. Der Überschuss der hierbei beobachteten Wärmeentwicklung rührt von der Zersetzung des Stickoxyduls her, doch war er bei der Versuchsanordnung nur gering, und die Messung ist daher nicht sehr zuverlässig. Der Wert ergab sich zu 175 K.

Thomsen<sup>3)</sup> kehrte wieder zu den Versuchen von Dulong zurück. Er fand



Das Resultat ist nicht ganz genau, da sich etwas Stickstoffdioxyd bildet.

Ferner ergab sich



<sup>1)</sup> A. ch. ph. 8, 186. 1838.    <sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 36, 6. 1852.    <sup>3)</sup> Th. U. II, 192.

Auch hier ist der gleiche Fehler vorhanden, doch stimmen die Werte mit denen von Favre und Silbermann überein.

Berthelot<sup>1)</sup> erhielt in seiner kalorimetrischen Bombe für die Verpuffung von Kohlenoxyd mit Stickoxydul 888 *K*, woraus für die Zerlegung des letzteren 217 *K* folgen würden. Die Zahl ist vergleichbar mit den obigen, da bei dem Vorgange keine Volumänderung stattfindet; der grosse Unterschied muss in Versuchsfehlern hier oder dort seinen Grund haben. Es ist wahrscheinlich, dass solche bei Berthelot vorgekommen sind, da die nach vier Methoden von Favre und Silbermann und von Thomsen gefundenen Werte übereinstimmen.

4. **Untersalpetrige Säure.** Das Stickstoffoxydul ist das Anhydrid einer sehr unbeständigen Säure  $H^2N^2O^2$  oder  $HNO$ , die in einigen ihrer Salze bekannt ist. Berthelot<sup>2)</sup> hat ihr wohlkrystallisiertes Calciumsalz durch Brom und Salzsäure oxydiert, wobei sich 414 *K* entwickelten. Die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure giebt 64 *K*. Nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen für die Lösung des Broms etc. ergab sich die Bildungswärme



Beim Übergange des Stickoxyduls in untersalpetrige Säure würde also eine sehr bedeutende Wärmemenge, annähernd 400 *K*, aufgenommen werden müssen. Die Neutralisationswärme, welche annähernd auf 160 *K* zu setzen ist, reicht nicht aus, um das Minus zu decken.

5. **Salpetrige Säure.** Die Kenntnis der Bildungswärme der salpetrigen Säure, die man durch die Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser erhält, ist die Grundlage der entsprechenden Messungen für die anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, da die älteren Versuche von Favre<sup>3)</sup> keine zuverlässige Berechnung gestatten. Die Methode ist von Berthelot<sup>4)</sup> angegeben worden; später hat sie Thomsen<sup>5)</sup> mit einem verbesserten Apparat und in viel grösserem Massstabe gleichfalls in Anwendung gebracht. Eine konzentrierte Lösung des Ammoniaksalzes wurde in einer Platinschale innerhalb der kalorimetrischen Kammer durch die Flamme einer gemessenen Wasserstoffmenge zersetzt; die Menge des zerfallenen Salzes wurde aus dem gebildeten Stickstoff erschlossen. Der Unterschied der beobachteten Wärmeentwicklung und der durch den Wasserstoff allein hervorgebrachten ist die gesuchte

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 247. 1879.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 571. 1889.

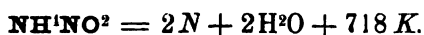
<sup>3)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 332. 1853.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 17. 1875; ib. 6, 159. 1875.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 449. 1880; Th. U. II, 173.

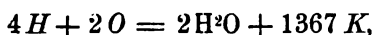


Zersetzungswärme. Diese Zahl muss noch korrigiert werden, weil der Stickstoff feucht entweicht, und die latente Wärme der verdampften Wassermenge sich geltend macht; ausserdem geschieht die Zersetzung des Nitrits in konzentrierter Lösung, während die Auflösung des festen Salzes in der kleinen Wassermenge einen Wärmeverlust von 39 K veranlasst. Nach Anbringung dieser Korrekturen ist der fragliche Wert, auf festes Salz bezogen

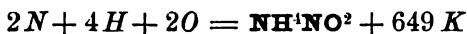


Berthelot hat 804 K gefunden, doch ist sein Wert, wie erwähnt, viel unsicherer.

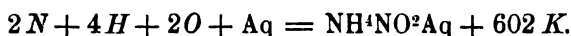
Subtrahiert man von der Bildungswärme des Wassers



so folgt

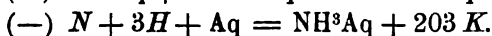
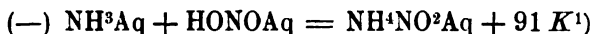


und, da nach Berthelot die Lösungswärme des Nitrits in viel Wasser  $-47 K$  beträgt

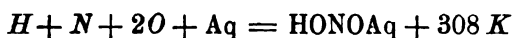


Nun kann man das wässrige Ammoniumnitrit auch aus wässriger salpetriger Säure und wässrigem Ammoniak entstanden denken, und da man die Bildungswärme des letzteren kennt, so lässt sich die der ersten berechnen.

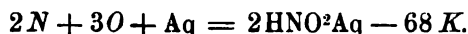
Wir haben folgende Gleichungen



Daraus folgt



als Bildungswärme der wässrigen Säure. Will man dieselbe auf das Anhydrid beziehen, so ist



Der Zerfall der salpetrigen Säure in Sauerstoff und Stickstoff wäre also mit Wärmeentwicklung verbunden.

6. **Salpetersäure.** Die physikalischen Eigenschaften der reinen Salpetersäure sind nicht gut bekannt, da der Stoff nur schwer in reinem Zustande zu erhalten ist. Berthelot<sup>2)</sup> hat einige derselben gemessen. Die latente Dampfwärme beträgt für  $\text{HNO}^3 = 63 \text{ g } 71.8 K$ . Die Zahl war wie gewöhnlich erhalten. Als er Luft durch die Säure leitete und

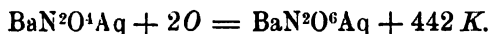
<sup>1)</sup> Von Berthelot gemessen.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 12, 530. 1877.

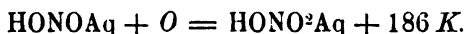
die Dämpfe in das Wasser des Kalorimeters treten liess, erhielt er nach Abzug der Lösungswärme der flüssigen Säure, welche 72 *K* beträgt, 73.3 *K*; das Mittel ist 72.5 *K*.

Der Schmelzpunkt wurde bei  $-47^{\circ}$ , wahrscheinlich etwas zu tief, gefunden. Die Schmelzwärme ergab sich annähernd gleich  $-6$  *K*.

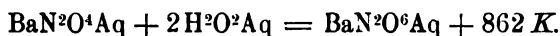
Berthelot<sup>1)</sup> hat die Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure mit Chlor ausgeführt. Der Versuch lässt sich indessen nicht sicher berechnen, da die Versuchsdaten fehlen. Er giebt



Die Neutralisationswärme der Salpetersäure ist um 71 *K* grösser als die der salpetrigen Säure; die Oxydation der freien Säuren gäbe also  $372 \text{ K} = 2 \times 186 \text{ K}$



Ferner hat er salpetrigsauren Baryt mit einer salzsauren Lösung von Baryumhyperoxyd; die in diesem Falle einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gleichwertig ist, oxydiert. Er fand



Der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entsprechen 461 *K*, woraus die Oxydationswärme der salpetrigen Säure sich zu 165 *K* ergibt.

Endlich wurde das Salz mit Kaliumpermanganat oxydiert. Einzelheiten fehlen ganz; es wird nur angegeben, dass die Oxydation von Baryumnitrit zu Nitrat 422 *K* entwickle. Das giebt für die Oxydation der freien Säure 176 *K*.

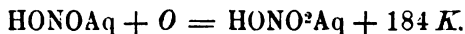
Die Bildungswärme der Salpetersäure ist später von Thomsen<sup>2)</sup> aus der der salpetrigen Säure durch Oxydation mit Chlor und mit Kaliumpermanganat bestimmt worden. Zu den Versuchen diente eine Lösung von Stickstoffhyperoxyd in Wasser, von der Thomsen besonders nachgewiesen hat, dass sie aus gleichen Äquivalenten von salpetriger und Salpetersäure besteht. Es wurde gefunden



Da für die Oxydation mit Chlor die Gleichung gilt



so folgt:

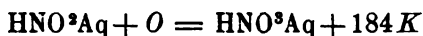


Eine Kontrolle für diesen Wert erhielt Thomsen, indem er die Oxydation mit Kaliumpermanganat ausführte. Jedes Atom des hier-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 151. 1875.

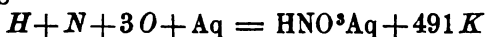
<sup>2)</sup> J. ph. Ch. (2) 21, 465. 1880.

mit übertragenen Sauerstoffs bedingt eine Wärmeentwicklung von 117  $K$  (s. w. u.); für die Reaktion selbst wurden 301  $K$  beobachtet, so dass wieder



übereinstimmend mit dem ersten Wert erhalten wird.

Daraus folgt



und  $2N + 5O + \text{Aq} = 2\text{HNO}^3\text{Aq} + 2 \times 149\text{K}$ .

Beim Auflösen in Wasser entwickelt die Salpetersäure ziemlich erhebliche Wärmemengen, die oft gemessen worden sind. Wir besitzen mehrere Reihen von Hess<sup>1)</sup>; Thomsen hat wiederholt<sup>2)</sup> Bestimmungen gemacht, und von Berthelot<sup>3)</sup> liegen gleichfalls solche vor. Hier sollen die Ergebnisse von Thomsen mitgeteilt werden.

Zunächst wurde Salpetersäure  $\text{HNO}^3 \cdot n\text{H}^2\text{O}$  mit so viel Wasser,  $m\text{H}^2\text{O}$ , vermischt, dass immer  $m+n = 100$  war; es ergab sich

| n     | Verdünnungswärme | Verbindungswärme |      |
|-------|------------------|------------------|------|
|       |                  | beob.            | ber. |
| 0.175 | 66.0 $K$         | —                | —    |
| 0.5   | 54.3 „           | 20.1             | 20.1 |
| 1.0   | 41.5 „           | 32.9             | 32.9 |
| 1.5   | 32.8 „           | 41.6             | 41.6 |
| 2.5   | 21.6 „           | 52.8             | 53.0 |
| 3.0   | 17.3 „           | 57.1             | 56.9 |
| 5.0   | 7.7 „            | 66.7             | 66.7 |

Für die Verbindungswärme von  $\text{HNO}^3$  mit  $n$  Wasser berechnet Thomsen hieraus die Formel  $Q = \frac{n \cdot 89.74}{n + 1.737}$ , aus welcher die oben unter ber. angegebenen Werte abgeleitet sind; sie stimmen gut.

Weitere Versuche beziehen sich auf die Reaktion  $\text{HNO}^3 \cdot n\text{H}^2\text{O} + m\text{H}^2\text{O}$ ; es wurde jedesmal wässrige Salpetersäure mit der gleichen Wassermenge verdünnt. Es fand sich

| n   | Verdünnungswärme. |
|-----|-------------------|
| 5   | 6.53 $K$          |
| 10  | 1.41 „            |
| 20  | — 0.12 „          |
| 40  | — 0.16 „          |
| 80  | + 0.29 „          |
| 100 | + 0.74 „          |

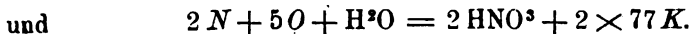
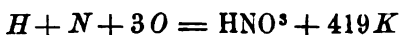
<sup>1)</sup> Pogg. 45, 540. 1841; ib. 56, 469. 1842.

<sup>2)</sup> Pogg. 90, 261. 1853. B. 6, 697. 1873; Th. U. III, 9.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 446. 1875.

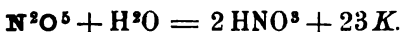
Der sehr merkwürdige Zeichenwechsel der Verdünnungswärme beruht nicht auf Versuchsfehlern, wie Thomsen wiederholt bestätigt hat. Über seine Erklärung ist nichts bekannt.

Was die Lösungswärme der reinen Säure  $\text{HNO}^3$  anlangt, so scheint Thomsen keinen direkten Versuch gemacht, sondern aus der Formel den Wert  $74.4\text{ K}$  abgeleitet zu haben. Berthelot fand durch den Versuch  $72\text{ K}$ . Nimmt man diese Zahl an, so ist

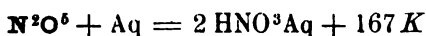


Im Gegensatz zu den niederen Oxyden ist die Bildungswärme positiv geworden.

Die Auflösungswärme des Stickstoffpentoxyds in Wasser fand Berthelot<sup>1)</sup>  $+167\text{ K}$  für krystallisierte Substanz. Da zwei Atome Salpetersäure bei der Auflösung  $144\text{ K}$  geben, so folgt



Andererseits ergibt sich aus

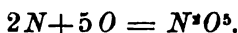


mittels der Bildungswärme der Salpetersäure



Mit dieser positiven Bildungswärme steht die ausserordentliche Zersetzbarkeit der Verbindung in Widerspruch, um so mehr, als auch jeder Zerfall in Sauerstoff und andere Oxyde des Stickstoffs unter Wärmeverbrauch erfolgt.

Die Schmelzwärme fand Berthelot (l. c.)  $-83\text{ K}$ , die Dampfwärme  $48\text{ K}$ . Erstere ist ungewöhnlich gross, da die des Wassers z. B. nur  $14\text{ K}$  beträgt. Nach diesen Daten ist die Bildungswärme des dampfförmigen Pentoxyds genau gleich Null



**7. Stickstoffhyperoxyd.** Es ist bekannt, dass die Dampfdichte des Stickstoffhyperoxyds erkennen lässt, dass dasselbe je nach der Temperatur der Formel  $\text{N}^2\text{O}^4$  wie  $\text{NO}^2$  entspricht. Mit dieser molekularen Umwandlung stehen die merkwürdigen Verhältnisse der spezifischen Wärme im Zusammenhange, welche von Berthelot und Ogier<sup>2)</sup> untersucht worden sind. Dieselben fanden folgende Werte

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 170. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 30, 382. 1883.

| $t_1$ | $t_2$ | $C'$           | $C$            |
|-------|-------|----------------|----------------|
| 26°5  | 66°7  | 0.747 <i>K</i> | 0.747 <i>K</i> |
| 27°7  | 103°1 | 0.663 „        | 0.570 „        |
| 28°9  | 150°6 | 0.518 „        | 0.270 „        |
| 29°0  | 198°5 | 0.395 „        | 0.091 „        |
| 29°2  | 253°1 | 0.319 „        | 0.089 „        |
| 27°6  | 289°5 | 0.298 „        | 0.129 „        |

Unter  $t_1$  und  $t_2$  sind Temperaturgrenzen verzeichnet, zwischen welchen die mittlere Molekularwärme  $C'$ , bezogen auf  $\text{NO}^2 = 46$  g, bestimmt wurde. Unter  $C$  sind die Molekularwärmen für die einzelnen Temperaturintervalle, 26°5 bis 66°7, 66°7 bis 103°1, 103°1 bis 150°6 u. s. w. angegeben. Dieselben zeigen einen eigentümlichen Gang. Von ausserordentlich hohen Werten ab verkleinern sie sich schnell, gehen durch ein Minimum, welches noch etwas niedriger ist, als die Summe der Atomwärmen der Komponenten, 0.104 *K*, um alsdann wieder anzusteigen. Nach den Dichtemessungen von Deville und Troost<sup>1)</sup> ist die der Formel  $\text{NO}^2$  entsprechende Dampfdichte bei etwa 150° nahezu erreicht; von 150° ab ist aber auch, wie man aus der Tabelle ersieht, die spezifische Wärme annähernd normal und nimmt mit steigender Temperatur ungefähr wie beim Stickoxydul zu. Die anfänglich so hohe spezifische Wärme ist also ein Ausdruck der mit Wärmeverbrauch verbundenen Zersetzungsarbeit. Die Wärmemenge, welche zwischen 26° und 180° dem Stickstoffhyperoxyd zugeführt werden muss, beträgt 63.6 *K*, während die normale spezifische Wärme eines ähnlichen Gases dazu etwa 12 *K* beanspruchen würde. Der Unterschied von 51.6 *K* ist die zur Zersetzung des vorhandenen  $\text{N}^2\text{O}^4$  in  $2\text{NO}^2$  verbrauchte Wärme bezogen auf  $\text{NO}^2$ . Nach Naumanns<sup>2)</sup> Berechnung der Versuche von Deville und Troost sind bei 26°7 etwa 80 Proz.  $\text{N}^2\text{O}^4$  vorhanden; wir haben demnach annähernd



Boltzmann hat auf Grundlage der Dissociationstheorie (vgl. w. u.) aus den Messungen von Deville und Troost über die Dissociation des Stickstoffhyperoxyds den Wert 139 *K* berechnet, der befriedigend mit dem obigen stimmt. Eine theoretische Untersuchung allgemeinen Charakters über die spezifische Wärme des Stickstoffhyperoxyds ist von P. Duhem<sup>3)</sup> angestellt worden, doch hat derselbe seine Formeln nicht zu numerischen Rechnungen benutzt.

<sup>1)</sup> C. r. 64, 237. 1867.

<sup>2)</sup> Thermochemie, S. 117.

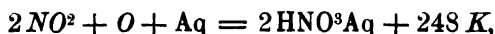
<sup>3)</sup> Journ. de Phys. 5, 301. 1886.

Berthelot<sup>1)</sup> hat das Hyperoxyd in Wasser gelöst und mit Chlor oxydiert; er fand (ohne Angabe von Einzelheiten)



woraus für flüssiges Hyperoxyd die Bildungswärme  $+ 22 K$  folgt.

Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher das Hyperoxyd mit Wasserstoffhyperoxyd oxydiert wurde, ist ebenfalls nur in Bezug auf das Endergebnis mitgeteilt; dies lautet

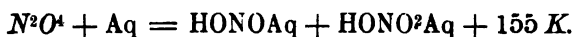


woraus als Bildungswärme  $25 K$  folgt.

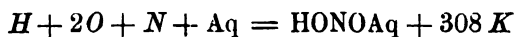
Die Verflüchtigungswärme des Hyperoxyds hat Berthelot (l. c.) gleichfalls gemessen; sie beträgt  $- 43 K$ . Daraus ergibt sich die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung zu  $- 23 K - 18 K$ , im Mittel  $- 20.5 K$



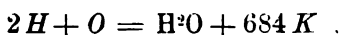
Die Bildungswärme des Hyperoxyds ist später von Thomsen<sup>2)</sup> gemessen worden, indem er dasselbe in Wasser löste, wobei es sich in Salpetersäure und salpetrige Säure umwandelt. Für die Reaktion gilt



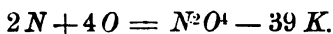
Da die Bildungswärme der beiden Säuren bekannt ist, nämlich



so folgt unter Rücksicht auf

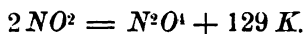


die Bildungswärme des dampfförmigen Stickstoffhyperoxyds



Die Zahl stimmt auf das beste mit der von Berthelot. Dagegen weichen die Versuche von Troost und Hautefeuille<sup>3)</sup>, die mit dem Quecksilberkalorimeter angestellt sind, sehr ab, weshalb ich sie nicht besonders anführe.

Indessen bezieht sich dieser Wert auf Stickstoffhyperoxyd, welches etwa 9 Proz.  $NO^2$  und 91 Proz.  $N^2O^4$  enthält. Wir haben oben gefunden (S. 147)



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 165. 1875.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 138.

<sup>3)</sup> C. r. 73, 378. 1871.

Will man daher die Bildungswärme auf  $N^2O^4$  beziehen<sup>1)</sup>, so muss man noch  $\frac{9}{91} \cdot 129 K = 13 K$  zu dem obigen Wert hinzufügen, wodurch

$$2N + 4O = N^2O^4 - 26 K$$

wird. Andererseits ist

$$N + 2O = NO^2 - 77 K.$$

8. Stickoxyd. Für Stickoxyd hat Regnault die spezifische Wärme = 0.2317 gefunden. Ob dieselbe von der Temperatur abhängig sei, ist nicht untersucht worden; es ist indessen eine solche Abhängigkeit nicht wahrscheinlich, weil Stickoxyd zu den schwer kondensierbaren Gasen gehört und sich ähnlich dem Stickstoff und Sauerstoff verhält. Die Molekularwärme ist 0.0696 K pro Grad.

Um die Bildungswärme zu bestimmen, verpuffte Berthelot<sup>2)</sup> in seiner kalorimetrischen Bombe Cyangas einerseits mit Sauerstoff, andererseits mit Stickoxyd und fand im ersten Fall 1309 K, im zweiten 1746 K. Der Unterschied ist die Bildungswärme von zwei Molekeln Stickoxyd,  $2 \times -219 K$ . Ähnliche Versuche mit Äthylen, von denen die Einzelheiten nicht mitgeteilt worden, geben  $-214$ ; wir haben demnach

$$N + O = NO - 216 K.$$

Angesichts des grossen Unterschiedes, welchen die von Berthelot nach derselben Methode bestimmte Bildungswärme des Stickoxyduls den anderen Messungen gegenüber zeigt, ist eine Kontrolle dieser Zahl wünschenswert. Man gelangt zu einer solchen auf einem ziemlich umständlichen Wege, dessen Elemente von Thomsen<sup>3)</sup> gemessen worden sind. Stickstoffoxyd wird durch Sauerstoff in Dioxyd verwandelt und dieses mit Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure zerlegt. Die Bildungswärme des letzteren erfährt man durch Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaaks in Stickstoff und Wasser, die der ersten durch Oxydation der salpetrigen Säure, wie oben mitgeteilt wurde.

Die Oxydation geschah im Verbrennungskalorimeter durch Zusammenleiten gleicher Volume Stickoxyd und Sauerstoff; dabei wurde erhalten

$$2NO + 2O = N^2O^4 + 391 K.$$

Da nun oben gefunden war

$$2N + 4O = N^2O^4 - 39 K,$$

so folgt

$$2N + 2O = 2NO - 2 \times 215 K$$

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 313.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 258. 1880.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 461. 1880; Th. U. II, 187.

in guter Übereinstimmung mit dem von Berthelot in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Werte.

Infolge dieser Übereinstimmung kann auf die ausführliche Darstellung der älteren Versuche von Berthelot<sup>1)</sup> verzichtet werden. Nur mag erwähnt werden, dass derselbe für die Reaktion  $2NO + 2O = N^2O^4$  eine Wärmeentwicklung von 388 K gefunden hat, der die Zahl von Thomsen sehr nahe kommt (l. c. 168).

Stickoxyd wird von Ferrosalzen bekanntlich in grossen Mengen unter charakteristischer Dunkelfärbung aufgenommen. Die dabei stattfindenden Verhältnisse sind von J. Gay untersucht worden; auch hat derselbe die Absorptionswärmen<sup>2)</sup> bestimmt. Die Zahl erwies sich als nahezu unabhängig von der Natur des angewendeten Ferrosalzes und betrug für NO zwischen 95 und 118 K, und zwar ergaben die verdünnten Lösungen die grösste Wärmeentwicklung.

9. **Hydroxylamin.** Die Beobachtung Lossens, dass durch eine konzentrierte Kalilösung Hydroxylamin glatt in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zersetzt wird, hat Berthelot<sup>3)</sup> zur Bestimmung der Bildungswärme desselben verwertet. Der etwas verwickelte Apparat muss im Original nachgesehen werden; das Ergebnis der Versuche, über welche keine numerischen Einzelheiten mitgeteilt sind, ist



Hiernach beträgt die Bildungswärme 181 K.

Abweichend von diesem Ergebnis ist die von Thomsen<sup>4)</sup> ermittelte Zahl, die durch Oxydation des salpetersauren Hydroxylamins mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung gewonnen wurde. Die Reaktion ist  $4NH^3O \cdot HNO^3Aq + 6AgNO^3Aq + 10NH^3Aq = 2N + N^2O + 6H^2O + 6Ag + 10NH^4NO^3Aq + 4 \times 826 K$ .

Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins mit Salpetersäure ist 94 K; die übrigen Bildungswärmen sind bekannt (s. w. u.). Setzt man sie ein, so folgt die des Hydroxylamins zu 243 K.

Der Unterschied gegen die Zahl von Berthelot ist beträchtlich. Letzterer giebt an, dass einige Prozente Stickoxydul bei der von ihm benutzten Reaktion entstehen. Da die Bildungswärme desselben negativ ist, und es sich auf Kosten des Wassers bildet, so könnte die wahre Reaktionswärme kleiner und die Bildungswärme des Hydroxylamins grösser ausfallen.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 161. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 10, 433. 1877.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 5, 176. 1885.

<sup>4)</sup> Th. U. II, 77.

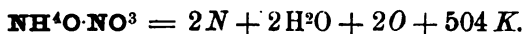


Indessen liegt noch eine andere Möglichkeit vor. Petersen<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass das metallische Silber in verschiedenen Formen existieren kann, die einen ganz beträchtlichen Energieunterschied aufweisen. Insbesondere enthält Silber, welches mit Eisenvitriol aus dem Nitrat gefällt ist, 32·8 *K* mehr Energie, als mit Kupfer gefälltes (auf welches letztere sich die benutzte Bildungswärme des Silbernitrats bezieht). Nimmt man an, was nicht unwahrscheinlich ist, dass das durch Hydroxylamin gefällte Silber mit dem durch Eisenvitriol gefällten übereinstimmt, so ist, da auf jede Molekel Hydroxylamin 1½ Atome Silber reduziert worden sind, die erhaltene Zahl um 1½ × 32·8 = 49 *K* zu vermindern, und die Bildungswärme des Hydroxylamins wird 194 *K*, welcher Wert dem von Berthelot gefundenen näher kommt.

Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins mit Salzsäure fand Berthelot gleich 92 *K*, Thomsen 93 *K*; mit Schwefelsäure fanden beide 108 *K*. Die Lösungswärme des salzsauren Salzes ist — 33 *K* (B.). — 36 *K* (Th.), des Sulfats — 58 *K* (B.), — 96 *K* (Th.).

Daraus berechnet sich, wenn man vom Mittelwert ausgeht, die Bildungswärme des festen Hydrochlorids zu 75·4 *K*, während die des Salmiaks 758 *K*, also nahezu gleich ist.

Berthelot und André<sup>2)</sup> haben 1890 die Frage wieder aufgenommen, indem sie Hydroxylaminnitrat, dessen Lösungswärme — 59 *K* und dessen Neutralisationswärme 92 *K* ist, in der kalorimetrischen Bombe mit Hilfe von Naphtalin zersetzten. Der Zerfall des Nitrats entwickelt 514 *K* bei konstantem Volum, 503 *K* bei konstantem Druck, also



Unter Berücksichtigung der oben gegebenen Lösungs- und Neutralisationswärme lässt sich hieraus die Bildungswärme zu 222 *K* ableiten. Der Wert kommt dem von Thomsen viel näher, als dem älteren von Berthelot.

10. **Hydrazin.** Von R. Bach<sup>3)</sup> sind einige thermochemische Daten des Hydrazins, N<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, ermittelt worden. Die Lösungswärme des Hydrats, N<sup>2</sup>H<sup>4</sup>·OH, beträgt + 19 *K*. Die Neutralisationswärme mit einem Äquivalent Salzsäure beträgt 97 *K*, ein zweites Äquivalent hat keine Wirkung. Schwefelsäure giebt für das erste Äquivalent 112 *K*, auch hier hat ein zweites Äquivalent keine Wirkung. Die Neutralisationswärme der Salpetersäure beträgt 97 *K*, wie für Salzsäure.

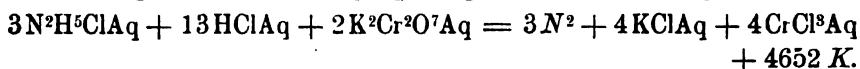
Um die Bildungswärme des Hydrazins zu bestimmen, oxydierte Bach

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 616. 1891.

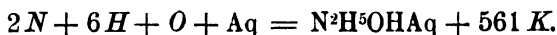
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 21, 384. 1890.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 9, 241. 1892.

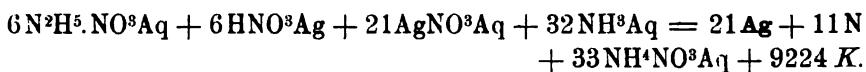
dieses mit angesäuerter Kaliumbichromatlösung, wie mit ammoniakalischer Silberlösung. Der erste Vorgang entspricht der Gleichung



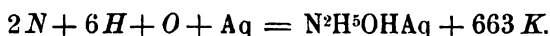
Substituiert man die Bildungswärmen (s. w. w.), so folgt



Die zweite Reaktion wurde ausgeführt, indem ein Gemenge von Hydrazinnitrat und Silbernitrat im richtigen Verhältnis in überschüssiges Ammoniak gebracht wurde. Er erfolgt dann die Reaktion

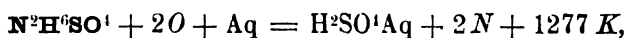


Hieraus ergibt sich

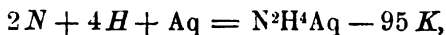


Die Zahl ist von der ersterhaltenen sehr verschieden. Berücksichtigt man indessen, dass das Silber hier in einer Form ausgeschieden ist, welche wahrscheinlich nicht dieselbe Energie enthält, wie das durch Kupfer aus der neutralen Nitratlösung gefällte, so sieht man, dass der zweite Betrag um einen entsprechenden Wert fehlerhaft berechnet sein kann. Macht man wieder die Annahme, dass das hier gebildete Silber dem mit Eisenvitriol gefällten gleich ist, so sind für jede Molekel Hydrazin  $3\frac{1}{2} \times 32.8 = 115\text{ K}$  in Abzug zu bringen, wodurch die Bildungswärme auf  $548\text{ K}$ , ziemlich nahe dem ersten Wert, kommt.

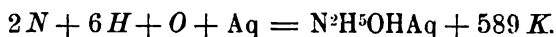
Gleichzeitig sind von Berthelot und Matignon<sup>1)</sup> ähnliche Messungen ausgeführt worden. Die Bildungswärme wurde bestimmt, indem das Sulfat unter Zusatz von etwas Kampfer in der kalorimetrischen Bombe mit überschüssigem Sauerstoff verbrannt wurde. Die Reaktion ergab



woraus sich ergibt



oder



Wegen der sehr viel direkteren Methode ist diesen letzteren Zahlen vor den oben mitgeteilten der Vorzug zu geben. Die Bildungswärme des reinen Hydrats ist darnach  $570\text{ K}$ .

Die Neutralisationswärme des Hydrazins ist von Berthelot und Matignon gleichfalls bestimmt und gleich  $111\text{ K}$  für Schwefelsäure,  $104\text{ K}$  für Salzsäure gefunden worden; sie haben aber übersehen, dass

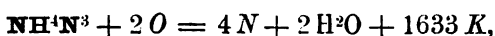
<sup>1)</sup> C. r. 113, 672. 1891.

Hydrazin in wässriger Lösung einsäurig ist. Die Lösungswärme des Sulfats fand Bach — 85 *K*, Berthelot und Matignon — 87 *K*. Für das Chlorhydrid  $\text{N}^2\text{H}^5\text{Cl}$  fand Bach — 54 *K*, für das Bichlorhydrid — 62 *K*.

11. **Stickstoffwasserstoffsäure.** Über die merkwürdige, von Curtius entdeckte Säure  $\text{HN}^3$  haben Berthelot und Matignon<sup>1)</sup> sowie Bach<sup>2)</sup> gleichfalls Untersuchungen angestellt. Das Ausgangsmaterial war beiderseits das Stickstoffammonium,  $\text{NH}^4\text{N}^3$ , dessen Lösungswärme die ersteren zu — 71 *K*, der letztere zu — 67 *K* bestimmte. Die Neutralisationswärme mit Baryt bestimmten Berthelot und Matignon durch Zerlegung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, wobei sich 84 *K* entwickelten, zu 100 *K* pro Äquivalent, woraus die Neutralisationswärme mit Ammoniak gleich 82 *K* folgt.

Bach fand durch Zerlegen des Stickstoffammoniums mit Salzsäure (40 *K*) die Neutralisationswärme für Ammoniak gleich 83 *K*.

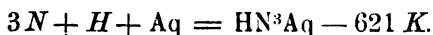
Die Bildungswärme des Stickstoffammoniums ist von Berthelot und Matignon durch Verbrennen in der Bombe bestimmt worden. Sie fanden (für konstanten Druck)



woraus folgt



Das Stickstoffammonium zersetzt sich also unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung. Die Bildungswärme in wässriger Lösung wird — 335 *K*. Hieraus ergibt sich unter Rücksicht auf die Bildungswärme des Ammoniaks die der gelösten Stickstoffwasserstoffsäure



Es ist dies eine ungewöhnlich grosse negative Bildungswärme, welche mit den explosiven Eigenschaften der Säure in engem Zusammenhange steht.

12. **Chlorstickstoff.** Ohne Angabe von Einzelheiten teilt Troost<sup>3)</sup> mit, dass er mit Deville die Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs zu 385 *K* gefunden habe. Die Angabe lässt sich nicht gut verwerten, da jede Mitteilung über die zu Grunde liegenden Zahlen fehlt.

13. **Schwefelstickstoff und Selenstickstoff.** Der von Fordos und Gélis entdeckte Schwefelstickstoff, der seiner Zusammensetzung nach dem Stickoxyd analog ist, entsteht wie dieses unter Wärmebindung, wie Berthelot<sup>4)</sup> gefunden hat. Der Schwefelstickstoff wurde in einer Atmo-

<sup>1)</sup> C. r. 113, 676. 1891.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 9, 241. 1892.

<sup>3)</sup> C. r. 69, 204. 1868.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 28, 202. 1882.

sphäre von Stickstoff durch einen galvanisch erglühenden Draht zur Explosion gebracht und entwickelte 322  $K$  bei konstantem Volum, somit 319  $K$  bei konstantem Druck. Die Bildungswärme ist demnach

$$N + S = NS - 319 K.$$

Auf ähnliche Weise ergab sich<sup>1)</sup> für den Selenstickstoff

$$N + Se = NSe - 426 K.$$

### § 11. Phosphor und seine Verbindungen.

1. **Phosphor.** Die Atomwärme des Phosphors ist 0.054 bis 0.059  $K$  für gelben, je nach der Temperatur, und 0.053 für roten Phosphor. Die Schmelzwärme beträgt  $-1.51 K$ .

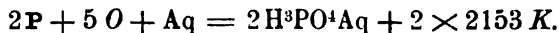
Die Umwandlung des gelben Phosphors in roten erfolgt unter sehr erheblicher Wärmeentwicklung, die nach den alsbald mitzuteilenden Messungen von Favre 273  $K$  beträgt.

2. **Phosphorsäure.** Die energische Verbrennung des Phosphors im Sauerstoff hat schon Lavoisier und Laplace<sup>2)</sup> veranlasst, eine Messung der dabei entwickelten Wärme vorzunehmen; mittels des Eiskalorimeters erhielten sie in unseren Einheiten 1550  $K$ .

Ähnliche Messungen haben später Despretz<sup>3)</sup> und Andrews<sup>4)</sup> gemacht. Der erste erhielt für ein Atom Phosphor etwa 2120  $K$ , der andere 1784  $K$ .

Messungen dieser Art sind unzweckmässig, weil die vollständige Verbrennung schwer zu erreichen ist, und das Produkt meist Phosphortrioxyd neben Pentoxyd enthält. Dazu fehlt von letzterem der Übergang zur Orthophosphorsäure, da es sich in Wasser zu Metaphosphorsäure löst, deren Umwandlung in die Orthosäure zu langsam erfolgt, um gemessen werden zu können.

Aus diesem Grunde oxydierte Favre<sup>5)</sup> fein zerteilten Phosphor mittels unterchloriger Säure und erhielt für roten Phosphor 2113  $K$ , für gelben 2386  $K$ . Da für jedes mittels unterchloriger Säure zugeführte Sauerstoffatom ein Wärmeüberschuss von 93  $K$  entsteht, so gilt für die Reaktion von gelbem Phosphor



Der Versuch ist mit dem Quecksilberkalorimeter angestellt; Favre berechnet aus seinen Daten 2095  $K$ .

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 1, 91. 1884.

<sup>2)</sup> Oeuv. de Lav. II, 305.

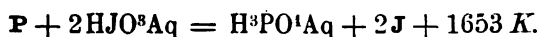
<sup>3)</sup> A. ch. ph. 37, 180. 1852.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 312. 1847.

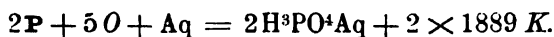
<sup>5)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 316. 1853.

Aus einem Versuche von Andrews (l. c.) über die Verbrennung des Phosphors im Chlor könnte die Bildungswärme der Phosphorsäure berechnet werden; ich lasse die Mitteilung darüber bei der Besprechung der Chloride folgen.

Die Bildung der Phosphorsäure bei der Wechselwirkung von rotem Phosphor und Jodsäure ist von Ditte<sup>1)</sup> kalorimetrisch untersucht und zur Bestimmung der Bildungswärme der Jodsäure verwertet worden. Da indessen letztere gut bekannt ist, so ist es zweckmässiger, die Oxydationswärme des roten Phosphors aus den Zahlen zu berechnen. Die Versuche wurden mit dem Quecksilberkalorimeter gemacht und gaben 1333 cal. für 0.25 g roten Phosphor, somit in unseren Einheiten

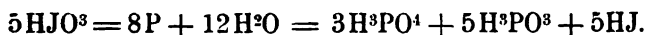


Der Zerfall von Jodsäure in Jod und Sauerstoff erfolgt unter Wärmeabsorption, — 118 K; wir haben daher

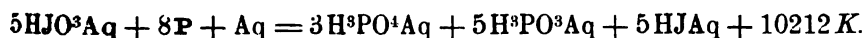


Für den Übergang von gelbem in roten Phosphor ist nach Favre 273 K zu setzen, so dass die Bildungswärme auf jenen bezogen gleich 2162 K wird. Das Resultat ist, da es mit dem Quecksilberkalorimeter gefunden wurde, nicht sehr zuverlässig.

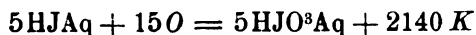
Thomsen<sup>2)</sup> oxydierte fein zerteilten gelben Phosphor mit Jodsäure. Wird ersterer im Überschuss angewendet, so entstehen neben Jodwasserstoff phosphorige und Phosphorsäure in einem Verhältnis, dass beide gleich viel Sauerstoff aufnehmen, wie Thomsen durch mehrfache Analysen nachwies. Der Vorgang erfolgt also nach dem Schema



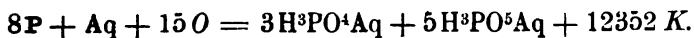
Dabei entwickelt jedes Atom Jodsäure 2042.4 K, und wir haben



Der Zerfall der Jodsäure in Jodwasserstoff und Sauerstoff erfolgt, wie man aus den Bildungswärmen (559 und 131 K) ersieht, unter einer Wärmeabsorption von 428 K. Wir haben also



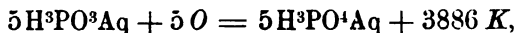
und somit



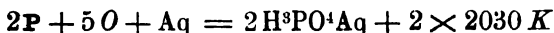
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 21, 52. 1870.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 166. 1875.

Um hieraus die Bildungswärme der Phosphorsäure zu ermitteln<sup>1)</sup> muss die Oxydationswärme der phosphorigen Säure bekannt sein. Die Versuche Thomsens darüber werden weiter unten Erwähnung finden; sie führten zur Gleichung

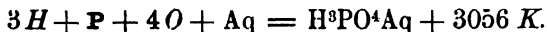


so dass schliesslich nach Addition und Division der Summe mit 4

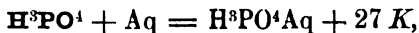


für die Bildungswärme der gelösten Phosphorsäure aus gelbem Phosphor, Sauerstoff und Wasser folgt.

Andererseits haben wir



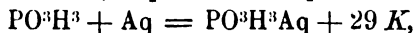
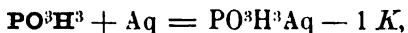
Die krystallisierte Phosphorsäure löst sich unter schwacher Erwärmung im Wasser



so dass die Bildung derselben aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser auf 2003 K fällt. Die Säure schmilzt bei 38°6 zu einer Flüssigkeit, welche leicht überkaltet werden kann. Diese löst sich in Wasser unter Entwicklung von 52 K; der Unterschied, 25 K, ist die latente Schmelzwärme der Phosphorsäure.

Bei der Lösung des Anhydrids,  $\text{P}^2\text{O}^5$ , in Wasser werden etwa 346 K entwickelt<sup>2)</sup>, doch bildet sich dabei wesentlich Metaphosphorsäure, von der aus kein kalorimetrisch brauchbarer Übergang zu der Orthophosphorsäure sich hat ausfindig machen lassen. Nimmt man an, dass bei letzterem keine erhebliche Wärmewirkung stattfindet, so würde ein Atom Phosphor beim Verbrennen zu Pentoxyd etwa 1850 K geben müssen; Andrews fand 1784 K.

**3. Phosphorige Säure.** Die phosphorige Säure schmilzt in reinem Zustande bei 70°1; sie lässt sich leicht überkalten, so dass es keine Schwierigkeit macht, ihre Lösungswärme sowohl im festen wie im flüssigen Zustande zu bestimmen; der Unterschied ist die Schmelzwärme. Thomsen fand<sup>3)</sup>



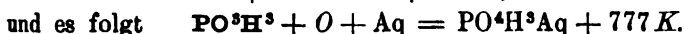
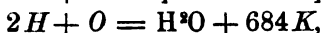
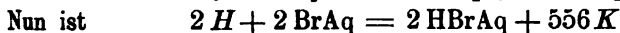
so dass die Schmelzwärme — 30 K beträgt. Die Zahl gilt für 18°; bei anderen Temperaturen wird der Wert sich ändern, weil die spezifische Wärme der festen und flüssigen Substanz voraussichtlich verschieden ist.

<sup>1)</sup> Thomsen führt seine Rechnung in etwas anderer Weise, doch scheint mir der oben eingehaltene Gang leichter zu übersehen.

<sup>2)</sup> Thomsen, a. a. O.

<sup>3)</sup> Th. U. II, 211.

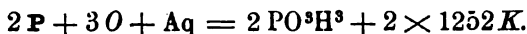
Zur Bestimmung der Bildungswärme hat Thomsen<sup>1)</sup> die krystallisierte phosphorige Säure mit Bromwasser oxydiert; der Vorgang verläuft unter starker Wärmeentwicklung, jedoch etwas langsam



Für die gelöste Säure ist noch die Lösungswärme, — 1 K, abzuziehen:



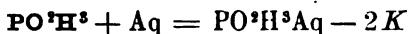
Daraus folgt endlich, da die Bildungswärme der Phosphorsäure 2030 K beträgt, die der phosphorigen Säure aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser



Jedes halbe Atom Sauerstoff bringt also bei der Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure eine Wärmeentwicklung von 417 K, bei der Oxydation zu Phosphorsäure 406 K hervor. Die Zahlen kommen sich sehr nahe. Für die von Thomsen benutzte Methode, die Bildungswärme der Phosphorsäure zu bestimmen (S. 155), ist dieser Umstand sehr wertvoll, da ein Fehler in der Ermittlung des Verhältnisses der beiden Oxydationsstufen auf das Resultat nur einen höchst geringfügigen Einfluss hat.

Ältere Versuche von Favre<sup>2)</sup>, bei welchen die Oxydation der phosphorigen Säure mit unterchloriger Säure im Quecksilberkalorimeter ausgeführt wurde, haben ziemlich abweichende Ergebnisse geliefert.

4. Unterphosphorige Säure. Die Schmelzwärme der bei 17°4 sich verflüssigenden unterphosphorigen Säure ist von Thomsen<sup>3)</sup> ebenso wie die der phosphorigen Säure bestimmt worden und hat folgendes ergeben



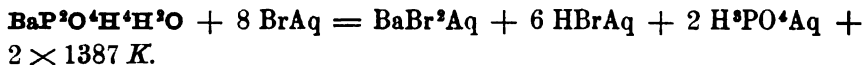
so dass die Schmelzwärme 23 K ausmacht.

Zur Bestimmung der Bildungswärme haben sowohl Favre wie Thomsen dieselben Methoden benutzt, wie bei der phosphorigen Säure (l. c.). Ich sehe von der Mitteilung der Zahlen Favres ab.

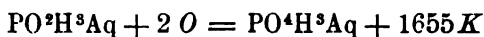
<sup>1)</sup> ib. 213. <sup>2)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 316. 1853.

<sup>3)</sup> B. 7, 996, 1874; Th. U. II, 211.

Thomsen oxydierte statt der freien unterphosphorigen Säure das Baryumsalz derselben mit Bromwasser



Zur Benutzung dieser Messung müssen noch die Lösungswärme des Salzes, die Neutralisationswärme des Baryts mit unterphosphoriger und Bromwasserstoffsäure, die Bildungswärme der letzteren und die des Wassers herangezogen werden. Die Zahlen betragen der Reihe nach 3 K, 309 K, 278 K,  $8 \times 278.4 \text{ K}$  und  $4 \times 683.6 \text{ K}$ . Die Ausführung der Rechnung bleibe dem Leser überlassen, ihr Ergebnis ist

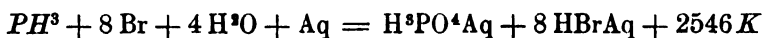


und mit Rücksicht auf die Bildungswärme der Phosphorsäure



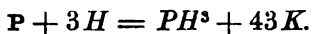
Die Aufnahme des ersten halben Sauerstoffatoms erfolgt also merkwürdiger Weise mit geringerer Wärmetönung, als die der weiteren bei der Bildung der sauerstoffreicheren Säuren.

5. **Phosphorwasserstoff.** Durch Oxydation von Phosphorwasserstoff mit Brom hat J. Ogier<sup>1)</sup> die Bildungswärme desselben bestimmt. Er fand



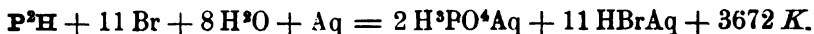
im Mittel von 5 Versuchen, die zwischen 2519 und 2592 lagen.

Durch Einsetzen der Bildungswärmen,  $4 \times 683.6$ , 3053 und  $8 \times 283.8$  erhält man

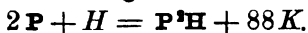


Ogier berechnet nach Daten von Berthelot eine Zahl, 116 K, die sehr nahe der Bildungswärme des Ammoniaks, 119 K, liegt, doch spricht die innere Wahrscheinlichkeit wohl mehr für den niederen Wert.

Auch der feste Phosphorwasserstoff,  $\text{P}^2\text{H}$ , wurde mit Brom oxydiert. Es fand sich



Ogier berechnet hieraus nach Daten, die er teilweise Berthelot entnimmt, eine Bildungswärme von 177 K. Auf Grundlage der oben benutzten Messungen Thomsens folgt



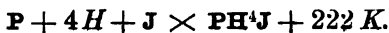
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 9. 1880.



6. **Phosphoniumjodür.** Ogier<sup>1)</sup> löste diesen Körper in Wasser auf; er fand



Setzt man die Bildungswärme ein, so folgt



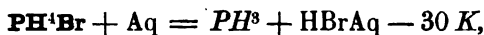
Der Autor berechnet auf Grundlage anderer Daten 295 K.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Jodphosphonium aus Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff erzeugt. Es fand sich

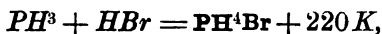


woraus übereinstimmend mit den Ergebnissen der ersten Methode, die Bildungswärme + 225 K folgt.

7. **Phosphoniumbromür.** Nach denselben Methoden fand Ogier für das Bromür



woraus die Bildungswärme gleich 357 K folgt. Die Synthese ergab

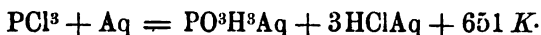


was zur Bildungswärme 347 K führt; das Mittel ist 352 K.

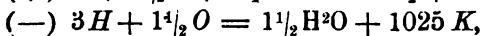
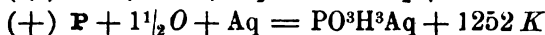
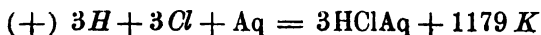
8. **Phosphorchlorür.** Phosphorchlorür hat im flüssigen Zustande die Molekülwärme 0.287, im gasförmigen ist die spezifische Wärme 0.1347, die Molekularwärme 0.1853. Die Dampfwärme beim Siedepunkte ist nach Regnault 69 K.

Seine Bildungswärme ist ausschliesslich durch Zerlegung mit Wasser bestimmt worden. Es entsteht dabei Chlorwasserstoff und phosphorige Säure, aus deren bekannter Bildungswärme die gesuchte Grösse gefunden werden kann.

Favre<sup>2)</sup> fand für diese Reaktion 623 K, Berthelot und Jungfleisch<sup>3)</sup> 636 K, Thomsen<sup>4)</sup> 651 K. Es ist also



Kombiniert man das mit den Gleichungen der Salzsäure, der phosphorigen Säure und des Wassers



so folgt



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 55. 1880.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 328. 1853.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 307. 1875.

<sup>4)</sup> Th. U. II, 321.

Eine weitere Kontrolle für diese Zahl ist nicht vorhanden. Es ist zu wünschen, dass die Bildungswärme des Phosphorchlorürs direkt bestimmt wird, um die der phosphorigen Säure sicher zu stellen, welche durch den langsam verlaufenden Oxydationsprozess etwas zweifelhaft erscheint.

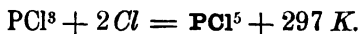
9. **Phosphorchlorid.** Auch die Zersetzung des Phosphorchlorids durch Wasser ist von Favre<sup>1)</sup> gemessen worden, welcher 1371 *K* fand.

Berthelot und Luginin<sup>2)</sup> erhielten für die Zersetzung von Wasser 1189 *K*, für die mit Kali 2201 *K*. Zieht man von letzterer Zahl die fünffache Neutralisationswärme des Chlorkaliums, 687 *K*, und die der Phosphorsäure mit überschüssiger Basis, 353 *K*, ab, so bleibt 1161 *K*.

Thomsen<sup>3)</sup> erhielt für dieselbe Reaktion 1234 *K*; daraus berechnet sich ganz wie beim Chlorür die Bildungswärme



Dieser Wert wurde durch die direkte Bildung des Chlorids aus Chlorür und freiem Chlor bestätigt. Für diese Reaktion ergab sich



Addiert man diese Zahl zur Bildungswärme des Chlorürs, so folgt  $755 + 297 = 1052\text{ K}$ , fast völlig gleich dem obigen Wert.

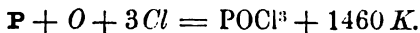
Andrews<sup>4)</sup> erhielt durch unmittelbare Synthese 1070 *K*.

10. **Phosphoroxychlorid.** Berthelot und Luginin<sup>5)</sup> erhielten durch Zerlegung des Oxychlorids mit Wasser 747 *K*, mit Kalilösung 1487 *K*; aus letzterer Zahl berechnet sich für die Reaktion mit Wasser 789 *K*.

Durch Zerlegung des Oxychlorids mit Wasser erhielt Thomsen<sup>6)</sup>



und nach ähnlicher Rechnung wie oben



Die Zahl ist viel grösser, als die dem Pentachlorid entsprechende; somit würde Sauerstoff das Chlor unter Wärmeentwicklung verdrängen. Bei der Zerlegung des Pentachlorids mit Wasser, dass Oxychlorid entsteht, werden 166 *K* frei.

11. **Phosphorbromür.** Berthelot und Luginin<sup>7)</sup> zerlegten Phosphorbromür mit verdünnter Kalilösung und erhielten 1306 *K*. Die

<sup>1)</sup> a. a. O.      <sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 308. 1875.

<sup>3)</sup> Th. U. II, 322.      <sup>4)</sup> Pogg. 75, 27. 1848.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 309. 1875.      <sup>6)</sup> Th. U. II, 324.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 307. 1875.

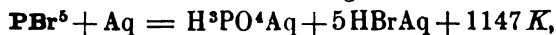
Neutralisationswärmen von 3 Bromwasserstoff und 1 phosphorige Säure betragen 692; der Reaktion des Wassers entspricht somit



Durch unmittelbare Wechselwirkung zwischen dem Bromür und Wasser wurden 641 *K* gefunden. Die Autoren schreiben den Unterschied Nebenreaktionen zu. Benutzt man den Mittelwert 628 *K*, so folgt die Bildungswärme des Bromürs



12. **Phosphorbromid.** Durch Zerlegen mit Wasser fand Ogier<sup>1)</sup>



woraus

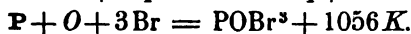


Der Wert wurde durch die Bildung des Bromids aus Bromür und Brom kontrolliert, wobei 203 *K* beobachtet wurden. Aus der von Berthelot und Luginin gefundenen Bildungswärme des Bromürs folgt 651 *K*.

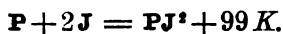
13. **Phosphoroxybromid.** Ogier (l. c.) bestimmte die Reaktionswärme mit Wasser



woraus



14. **Phosphorjodür und -jodid.** Ogier<sup>2)</sup> brachte im Kalorimeter Phosphor und Jod nebst einer Spur Schwefelkohlenstoff zusammen und erhielt



Derselbe (l. c.) erhielt für das Trijodid einen naheliegenden Wert, 109 *K*, durch unmittelbare Bildung des Stoffes aus seinen Elementen. Das dritte Jodatome tritt somit unter sehr geringer Wärmewirkung zum Bijodid.

15. **Phosphorfluorür.** Berthelot<sup>3)</sup> fand die Lösungswärme des von Moissan entdeckten gasförmigen Phosphorfluorürs in Kalilösung gleich 1077 *K*. Indessen lässt sich aus dieser Zahl die Bildungswärme nicht berechnen, da nach Berthelot dabei das Salz einer Fluorphosphorsäure entsteht. Genaueres ist hierüber inzwischen nicht bekannt geworden.

## § 12. Arsen und seine Verbindungen.

1. **Arsen.** Bettendorff und Wüllner fanden (I, 761) die spezifische Wärme des Arsens verschieden; krystallisiertes gab 0.830, amorphes 0.758; die entsprechenden Atomwärmen sind 0.0622 und 0.0569. Regnault hat für krystallisiertes 0.0611 gefunden.

<sup>1)</sup> C. r. 92, 83. 1881.

<sup>2)</sup> C. r. 92, 83. 1881.

<sup>3)</sup> C. r. 100, 81. 1885.

Berthelot und Engel<sup>1)</sup> untersuchten die verschiedenen allotropen Formen des Arsens durch Oxydation mittels Brom zu Arsensäure. Für krystallisiertes Arsen erhielten sie hierbei 831 *K*, für amorphes 841 *K*. Der Unterschied ist so gering, dass sie ihn nicht als sicher nachgewiesen ansehen.

Eingehender ist die Frage nach den allotropen Formen des Arsens von E. Petersen<sup>2)</sup> untersucht worden. Er unterschied neben dem krystallinischen Arsen ( $\alpha$ ) amorphes, schwarzgraues ( $\beta$ ), welches durch Sublimation unter geringem Druck bei etwa 200° erhalten wurde, ferner braunes, amorphes ( $\gamma$ ) aus arseniger Säure mit phosphoriger Säure gefälltes. Die Energieverhältnisse dieser Modifikationen sind die folgenden

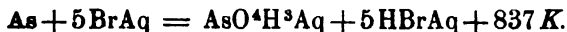
$$\text{As}_\alpha - \text{As}_\beta = 10 \text{ K}$$

$$\text{As}_\gamma - \text{As}_\alpha = 33 \text{ K.}$$

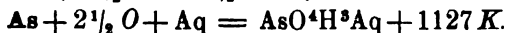
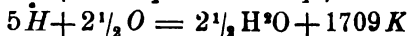
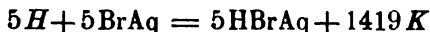
Der erste Wert ist nicht sehr sicher bestimmt, beide Formen  $\alpha$  und  $\beta$  enthalten also annähernd gleiche Energiemengen, die amorphe scheinbar etwas mehr. Dagegen enthält das braune amorphe Arsen merklich mehr Energie, als das krystallinische.

2. **Arsensäure.** Favre<sup>3)</sup> oxydierte Arsenpulver mit unterchloriger Säure und erhielt auf 1 g Substanz 1969 cal., also für ein Atom 1477 *K*, woraus die Bildungswärme der Arsensäure aus Arsen, Sauerstoff und Wasser sich zu 1242 *K* berechnet.

Thomsen<sup>4)</sup> oxydierte Arsen mit Bromwasser



Hieraus folgt unter Rücksicht auf



Die Lösungswärme des Anhydrids,  $\text{As}^2\text{O}^5$ , konnte nicht unmittelbar gemessen werden, weil der Lösungsvorgang zu langsam erfolgt; es wurde statt dessen Natronlösung benutzt und aus dem Unterschiede der Neutralisationswärme mit gelöster Arsensäure und festem Anhydrid (748 und 808 *K*) die Lösungswärme des letzteren



gefunden. Die Bildungswärme des Anhydrids wird dadurch



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 21, 284. 1890.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 603. 1891.

<sup>3)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 324. 1853.

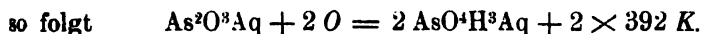
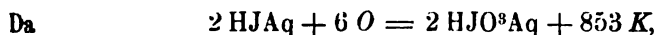
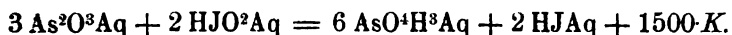
<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 174. 1875.

3. **Arsenige Säure.** Von Regnault ist die spezifische Wärme des Arsen trioxyds zu 0.1279 bestimmt worden; die Molekularwärme ist daher 0.253 *K*.

Die Verbindung ist in mehreren Modifikationen bekannt, insbesondere in der amorphen, glasartigen, und der opaken, krystallisierten Form. Letztere entsteht aus der ersten unter Energieverlust, denn Favre<sup>1)</sup> fand die Lösungswärme der glasartigen Säure in überschüssigem Kali zu 106.5 cal. pro Gramm, die der opaken zu 93.6 cal. Der Unterschied von 12.9 cal. macht für  $\text{As}^2\text{O}^3$  25.6 *K*.

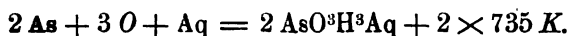
Durch Oxydation der arsenigen Säure mit unterchloriger Säure erhielt Favre<sup>2)</sup> 507 cal. pro Gramm, also für  $\text{As}^2\text{O}^3$  1004 *K*; nach Abzug der Oxydationskonstanten (93 *K* für O) kommt für die Oxydation der festen, opaken arsenigen Säure zu gelöster Arsensäure 818 *K*.

Thomsen<sup>3)</sup> führte die Oxydation mit Jodsäure aus und erhielt



Trotz der starken entsprechenden Wärmeentwicklung wird eine Lösung von arseniger Säure durch den freien Sauerstoff der Luft nicht oxydiert.

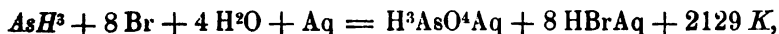
Die Bildungswärme der arsenigen Säure folgt hieraus



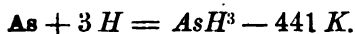
Zur Bestimmung der Lösungswärme des Trioxyds wurde derselbe Weg eingeschlagen wie beim Pentoxyd; die Verbindung mit Natron gab 75 *K* für die feste opake, 151 für die gelöste Säure, somit — 76 *K* als Lösungswärme. Dadurch wird die Bildungswärme des Anhydrids



4. **Arsenwasserstoff.** Die Bildungswärme dieses Gases wurde von Ogier<sup>4)</sup> in derselben Weise festgestellt, wie die des Phosphorwasserstoffs. Es fand sich



woraus, da die Bildungswärme der Arsensäure 2152 *K* beträgt.



Die Bildungswärme ist also stark negativ. Ogier berechnet — 367 *K*.

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 324. 1853.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 324. 1853.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 11, 174. 1875. Th. U. II, 230.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 17. 1880.

Ogier zeigt (a. a. O.), dass die Stabilität der drei analogen Wasserstoffverbindungen  $\text{NH}^3$ ,  $\text{PH}^3$  und  $\text{AsH}^3$  progressiv abnimmt. Dem entspricht der Gang der Bildungswärmen, wie sie in diesem Buche berechnet sind, nicht aber die von Ogier berechnete fast vollständige Gleichheit bei den ersten beiden Gliedern.

5. **Arsenchlorür.** Die Molekularwärme des flüssigen Arsenchlorürs fand de Heen zu 0.223, die des dampfförmigen Regnault zu 0.206. Die Dampfwärme ist nach Regnault beim Siedepunkt 84 K; die totale, von 0° gerechnete Wärme 126.6 K.

Die Bildungswärme ist direkt von Andrews<sup>1)</sup> durch Verbrennen von Arsen im Chlorgase gemessen worden. Ein Liter Chlorgas gab 2233 cal.; für 3 Cl = 106.4 g macht das 748 K, wenn man die theoretische Gasdichte des Chlors benutzt; die wirkliche ist 1 bis 2 Proz. grösser, und in demselben Verhältnisse wäre die Zahl zu verkleinern.

Frei von dieser Unsicherheit sind die Messungen von Thomsen<sup>2)</sup>, welche sich auf die Gewichtszunahme des Arsens stützen. Es ergab sich

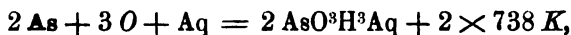


E. Petersen<sup>3)</sup> fand für dieselbe Reaktion mit krystallisiertem Arsen 725 K.

Bei der Zersetzung mit Wasser werden nach Favre<sup>4)</sup> 93.4 cal. pro Gramm, also für  $\text{AsCl}^3 = 181.4 \text{ g}$  169 K entwickelt. Thomsen<sup>5)</sup> fand für die gleiche Reaktion 176 K; es ist also



Vereinigt man diese Gleichung mit der Bildungswärme des Arsenchlorürs, der Salzsäure und des Wassers ( $715.3 \times 393$  und  $\frac{3}{2} \times 684$ ), so folgt



nahe übereinstimmend mit dem oben gefundenen Werte 735 und somit eine Bestätigung für denselben. Mit Petersens Zahl würde sich allerdings 748 K ergeben.

Berthelot<sup>6)</sup> fand für die Zersetzung des Arsenchlorids mit Kalilösung 668 K, woraus für die Reaktion mit Wasser sich 180 K ableitet.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 327.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 604. 1891.

<sup>4)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 330. 1853.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 15, 210. 1878.

6. **Arsenbromür.** Über diesen Stoff besitzen wir nur einen Versuch von Berthelot<sup>1)</sup>, welcher denselben mit Kalilösung zersetzte und fand



Hieraus folgt die Bildungswärme



7. **Arsenjodür.** Berthelot hat (l. c.) gleichfalls Arsenjodür mit Kalilösung zersetzt und gefunden



Die Bildungswärme wird daraus



### § 13. Antimon und seine Verbindungen.

1. **Antimon.** Die spezifische Wärme des Antimons ist von Regnault gleich 0.0508, von Kopp 0.0523, von Bunsen 0.0495 angegeben worden; die Atomwärme beträgt 0.0611, 0.0630 und 0.0595 K.

2. **Antimonwasserstoff.** Berthelot und Petit<sup>2)</sup> oxydierten Antimonwasserstoff durch Brom:  $\text{SbH}^3 + 8\text{Br} = \text{SbBr}^5 + 3\text{HBr}$ , wobei durch Vorversuche festgestellt wurde, welche Wärmemenge durch die Wirkung der oxydierenden Flüssigkeit (Salzsäure, Bromkalium und Brom) auf Antimonbromür entwickelt wurde. Die einzelnen Zahlen, die mehrfachen Korrekturen zu unterziehen waren, können hier nicht angeführt werden; das Ergebnis ist



Es ist dies ein ungewöhnlich hoher negativer Wert.

3. **Antimonchlorür.** Obwohl Antimon im Sauerstoff leicht verbrennt, kann man diesen Vorgang nicht kalorimetrisch verwerten, da das Produkt keine konstante Zusammensetzung hat. So lässt sich denn auch die Angabe aus Dulong's hinterlassenen Notizen<sup>3)</sup>, dass 1 l Sauerstoff bei der Verbindung mit Antimon 5.552 cal. entwickle, nicht rationell berechnen.

Dagegen entsteht bei der Einwirkung des Chlors auf das Metall, je nach dem Überschuss des einen oder des anderen Elements, Chlorür oder Chlorid. Andrews<sup>4)</sup> fand die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Chlorürs gleich 2728 cal. auf ein Liter Chlor, also für 3 Cl zu 914 K. Denselben Wert erhielt Thomsen<sup>5)</sup> in 4 Versuchen



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 15, 210. 1878.

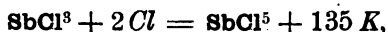
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 65. 1889.

<sup>3)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

<sup>5)</sup> Th. U. II, 329.

4. **Antimonchlorid.** Thomsen<sup>1)</sup> erhielt durch Einwirkung von Chlor auf Antimonchlorür



woraus, da  $\text{Sb} + 3 \text{Cl} = \text{SbCl}^3 + 914 \text{ K},$



folgt. Die beiden letzten Chloratome geben eine sehr viel geringere Wärmeentwicklung, 68 K pro Atom, als die drei ersten, 305 pro Atom. Damit stehen wohl auch die energisch chlorierenden Wirkungen des Pentachlorids im Zusammenhange.

5. **Antimonbromür.** Guntz<sup>2)</sup> verglich die Lösungswärme des Antimonoxys mit der des Antimonbromürs in verdünnter Flusssäure. Die Einzelheiten der Messungen sind nicht mitgeteilt, sondern nur das Endergebnis, dass die Bildungswärme des Antimonbromürs, bezogen auf gasförmiges Brom, 769 K beträgt. Für flüssiges Brom ergibt sich daraus



6. **Antimonjodür.** Diese Verbindung ist von Guntz in gleicher Weise untersucht worden; Einzelheiten fehlen gänzlich. Die Bildungswärme ist zu 454 K für gasförmiges Jod angegeben; welcher Wert für die Verdampfungswärme des Jods dabei benutzt worden ist, findet sich nicht angegeben.

7. **Antimonfluorür.** Das Antimonfluorür wird nicht, wie die anderen Halogenverbindungen dieses Elements, durch Wasser gefällt. Indessen erfolgt dennoch in der Lösung ein Vorgang, denn Guntz<sup>3)</sup> fand die Lösungswärme von  $-12 \text{ K}$  auf  $-20 \text{ K}$  heruntergehend, wenn 58 bis 407 Atome Wasser auf ein  $\text{SbFl}^3$  genommen werden. Ein Überschuss von Flusssäure giebt indessen nur eine geringe Wärmeentwicklung.

Antimonoxyd löst sich in Flusssäure unter Entwicklung von 101 K (für ein Atom Antimon). Die Zahl bezieht sich auf das oktaëdrische Oxyd; das prismatische giebt nur 95 K und ebensoviel das amorphe.

Hieraus folgt die Bildungswärme des Antimonfluorürs



8. **Antimonoxyd.** Die spezifische Wärme des Oxydes  $\text{Sb}_2\text{O}^3$  ist von Regnault zu 0.0901 bestimmt worden; die Molekularwärme wird daher 0.263.

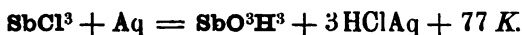
<sup>1)</sup> Th. U. II, 329.

<sup>2)</sup> C. r. 101, 161. 1885.

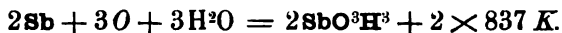
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 47. 1884.



Bei der Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser entsteht nicht das Hydroxyd, sondern es bilden sich je nach der Wassermenge verschiedene Oxychloride, bei viel Wasser vorherrschend  $\text{Sb}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$ . Erst durch Zusatz eines basischen Stoffes, Soda, Kalilauge u. dergl. lässt sich das Chlor völlig entfernen. Thomsen<sup>1)</sup> verfuhr so, dass er das Chlorür zuerst durch Wasser zersetzte, den Niederschlag auswusch und im Kalorimeter mit Natronlauge behandelte; die Wärmetönung beider Reaktionen wurden gemessen und daraus berechnet, welche Wärmetönung dem Vorgang  $\text{SbCl}^{\text{I}} + 3\text{H}^{\text{I}}\text{O} = \text{SbO}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}} + 3\text{HCl}$  entspricht. Es ergab sich, dass, während die ersten Chloratome unter Wärmeentwicklung gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, die letzten dabei Wärme verbrauchen; für die vollständige Zersetzung folgt



Hieraus ergibt sich in mehrfach gezeigter Weise



Guntz<sup>2)</sup> löste einerseits Antimonchlorid, andererseits Antimonoxyd in konzentrierter Salzsäure und bestimmte drittens die Lösungswärme von Chlorwasserstoff in derselben konzentrierten Salzsäure. Dadurch gelangte er zur Gleichung



Durch Substitution der Bildungswärme folgt



Die Zahl, die sich auf prismatisches Oxyd bezieht, kommt der von Thomsen für hydratisches, amorphes Oxyd gefundenen sehr nahe.

Dieselbe Zahl fand Guntz durch Auflösen von Antimonchlorid in verdünnter Flusssäure einerseits, und Antimonoxyd in salzsäurehaltiger verdünnter Flusssäure andererseits.

Die Bildungswärme des krystallisierten Oxychlorids  $\text{SbOCl}$  wurde in ähnlicher Weise bestimmt. Ohne die direkten Messungen mitzuteilen, giebt Guntz



voraus, wenn man die Bildungswärme des Oxyds 830 K benutzt,



Die Zahl liegt zwischen der Bildungswärme des Oxyds und des Chlorürs.

<sup>1)</sup> Th. U. II, 331.

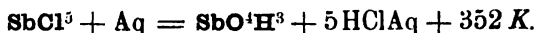
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 54. 1884.

In gleicher Weise gab das Oxychlorid  $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^2$ , welches in prismatischen Krystallen angewendet wurde,

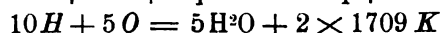
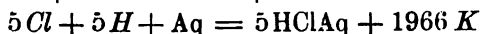


woraus  $4\text{Sb} + 5\text{O} + 2\text{Cl} = \text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^2 + 4 \times 822 K.$

9. **Antimonsäure.** Die Zersetzung des Antimonpentachlorids durch Wasser geht glatter vor sich, als die des Trichlorids, indem ausschliesslich Antimonsäure entsteht. Sie entwickelt nach Thomsen<sup>1)</sup> 352 K,



Da nun  $\text{Sb} + 5\text{Cl} = \text{SbCl}^5 + 1049 K$



so folgt  $2\text{Sb} + 5\text{O} + 3\text{H}^2\text{O} = 2\text{SbO}^4\text{H}^3 + 2 \times 1144 K$

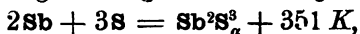
für die Bildung der Antimonsäure aus Antimon, Sauerstoff und Wasser.

Vergleicht man die entsprechenden Wärmeentwicklungen bei der Oxydation von Phosphor, Arsen und Antimon, so findet man sie für Arsen am kleinsten, ganz ähnlich wie auch in den Reihen Chlor, Brom, Jod und Schwefel, Selen, Tellur die Elemente mit dem mittleren Atomgewicht die kleinste Oxydationswärme zeigen.

10. **Schwefelantimon.** Die Bildungswärme der verschiedenen Formen des Schwefelantimons bestimmt Berthelot<sup>2)</sup> auf verschiedene Weise. Zunächst wurde Antimonchlorür in Weinsäurelösung gelöst und durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt; die Reaktion ergab für die Lösung von 2 Molekeln Antimonchlorür 278 K, für die Fällung des Sulfids 322 K. Man kann beide zusammenfassen und schreiben



woraus durch Einsetzung der negativen Bildungswärme folgt



wobei mit  $\text{Sb}^2\text{S}_2$  das orangefarbene Sulfid, wie es aus wässerigen Lösungen fällt, bezeichnet werden soll. Als Bildungswärme des wässerigen Schwefelwasserstoffs ist hierbei die Zahl 93 K benutzt worden.

Zweitens fällte Berthelot eine Lösung von Antimonchlorür in mittelstarker Salzsäure ( $\text{HCl} + 19.2\text{H}^2\text{O}$ ) mit gasförmigem Schwefelwasserstoff. Die Berechnung ist wegen der merklichen Verdünnungswärmen etwas verwickelt, so dass nur das Ergebnis erwähnt werden soll, dass die Bildungswärme des Sulfids sich zu 340 K nach Berthelots Rechnung; 250 K mittels der hier benutzten Daten ergibt.

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 16, 324. 1877. Th. U. II, 331.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 123. 1887.

Die Lösung des Chlorürs in Schwefelnatrium unter Bildung von Sulfantimonit gab keine konstanten Zahlen.

Das graue kristallisierte Antimonsulfür löst sich in Schwefelnatrium mit nahezu derselben Wärmeentwicklung, wie das orangerote; die Zahlen sind 212 *K* und 224 *K*, so dass die Umwandlung des einen Zustandes in den anderen nur eine unerhebliche Wärmetönung bedingt.

#### § 14. Bor und seine Verbindungen.

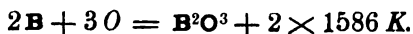
1. **Bor.** An einer früheren Stelle (I, 979) ist die starke Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Bors mit der Temperatur eingehend besprochen worden. Die Atomwärme geht von 0.0241 *K* bis 0.0403 *K* hinauf.

2. **Borchlorid und Borsäure.** Im Quecksilberkalorimeter haben Troost und Hautefeuille<sup>1)</sup> amorphes Bor mit Chlor in Borchlorid übergeführt und das entstandene Produkt alsbald in Wasser geleitet. Die gesamte Wärmeentwicklung entspricht der Oxydation des Bors durch Chlor zu wässriger Borsäure

$$\text{B} + 3 \text{Cl} + \text{Aq} = \text{BO}^3\text{H}^3\text{Aq} + 3 \text{HClAq} + 1832 \text{ K}$$
und ergibt



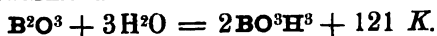
Die Lösungswärme der Borsäure haben die Autoren bestimmt, geben sie aber merkwürdiger Weise nicht an, sondern nur das Resultat, zu dem sie gelangen



Beim Auflösen des Borchlorids in Wasser erhielten dieselben 792 *K*, woraus für die Bildung des Borchlorids folgt



Die Lösungswärme der Borsäure sowie des Anhydrids ist von Berthelot<sup>2)</sup> bestimmt worden. Für  $\text{BO}^3\text{H}^3$  ist sie — 38 *K*. Das Anhydrid wurde in Natronlauge gelöst und gab 275 *K* für  $\text{B}^2\text{O}^3$ , während die gelöste Säure 202 *K* giebt; daher ist die Lösungswärme + 73 *K* und die Bindungswärme des Wassers



Auch von Ditte<sup>3)</sup> liegen ähnliche Messungen vor; mit dem Quecksilberkalorimeter fand er die Lösungswärme des Hydrats — 31 *K*, die des Anhydrids + 64 *K*. Es liegt kein Grund vor, diese Zahlen für genauer zu halten, als die vorstehenden.

<sup>1)</sup> C. r. 70, 185. 1870. A. ch. ph. (5) 9, 73. 1876.

<sup>2)</sup> A. ch. ph (5) 17, 132. 1879.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 67. 1878.

3. Borfluorid giebt beim Auflösen in Wasser nach Hammerl<sup>1)</sup> 245  $K$ ; es ist daher



Thomsen hat<sup>2)</sup> die Wechselwirkung zwischen Borsäure und Flusssäure in wässriger Lösung untersucht. Auf  $B_2O_3$  erhielt er mit  $nHFl$  folgende Zahlen

| $n$ | $K$                      |
|-----|--------------------------|
| 2   | $91.3 = 2 \times 45.7$   |
| 4   | $186.0 = 4 \times 46.5$  |
| 6   | $274.7 = 6 \times 45.8$  |
| 8   | $294.8 = 8 \times 36.8$  |
| 12  | $291.4 = 12 \times 24.3$ |

Die Wärmeentwicklung wächst proportional der Säuremenge bis  $n = 6$ ; für die nächsten beiden Äquivalente nimmt sie nur wenig zu, und darauf wird sie kleiner. Die Wechselwirkung der beiden Stoffe geht bis zur Bildung der Borfluorwasserstoffsäure  $HBF_4$  oder  $H^2B^2F^4$ .

### § 15. Kohlenstoff und seine Verbindungen.

1. **Kohlenstoff.** Über die eigentümlichen Verhältnisse der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs sind früher (I, 979) ausführliche Mitteilungen gemacht worden, auf die hier verwiesen werden muss. Es soll nur daran erinnert werden, dass die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs, Diamant, Graphit und amorphe Kohle, verschiedene spezifische Wärmen zeigen, und zwar Diamant eine kleinere, Graphit und amorphe Kohle eine unter sich gleiche grössere. Die Zahlen verändern sich stark in gleichem Sinne wie die Temperatur und erreichen bei  $600^\circ$  einen gemeinsamen Wert, 0.441 bis 0.443, der sich weiterhin nur noch langsam ändert.

Auch der Energieinhalt der verschiedenen Modifikationen ist ungleich, was sich in den Verbrennungswärmen zeigt. Favre und Silbermann haben<sup>3)</sup> dieselben für die verschiedenen Modifikationen bestimmt und sie für Holzkohle 969.8  $K$ , für Retorten- und Zuckerkohle übereinstimmend 965.3  $K$ , für Graphit 933.6  $K$  und für Diamant in zwei Versuchen 932.4  $K$  und 945.5  $K$  gefunden. Holzkohle enthält somit die grösste Energiemenge; zu ihrer Umwandlung in Zuckerkohle würde sie 4.5  $K$ , in Graphit 36.2  $K$  und in Diamant 37.4, resp. 24.3  $K$  abgeben müssen.

<sup>1)</sup> C. r. 90, 312. 1880.      <sup>2)</sup> Th. U. II, 421.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 408. 1852.

Die beiden Messungen mit dem Diamant zeigen einen Unterschied, welcher weit über die Versuchsfehler hinausgeht. Die Autoren erwähnen, dass die zum zweiten Versuche dienenden Diamanten vorher ausgeglüht waren, und stellen fragweise die Vermutung auf, dass der Diamant beim Abkühlen einen Teil der Wärme zurückbehalten habe, indem sie dies Verhalten als analog dem Zurückbehalten des Lichtes bei der Phosphoreszenz des Diamants ansehen. Ist diese Vermutung begründet, so wäre auch die auffallend kleine spezifische Wärme des Diamants damit in Zusammenhang zu bringen, da die gebräuchlichen Messmethoden nur die bei schneller Abkühlung abgegebenen Wärmemengen zu messen gestatten. Die Sache verdient, eingehend experimentell erforscht zu werden.

Die alsbald zu erwähnenden Untersuchungen von Berthelot und Petit<sup>1)</sup> ergeben den Energieunterschied zwischen amorpher Kohle und Diamant zu 33 K, den zwischen Graphit und Diamant zu 5 K. Diamant hat die kleinste Energie von allen drei Formen.

2. **Kohlensäure.** Die spezifische Wärme der Kohlensäure hängt von der Temperatur ab; Regnault fand sie 0.1343 zwischen  $-30^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$ , 0.2025 zwischen  $10^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  und 0.2169 zwischen  $100^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ . E. Wiedemann erhielt bei  $0^{\circ}$  0.1952, bei  $100^{\circ}$  0.2169, bei  $200^{\circ}$  0.2387.

Nach der oben (S. 100) angegebenen Methode haben Mallard und Le Chatelier<sup>2)</sup> die Molekularwärme des Kohlendioxyds bei konstantem Volum gemessen; sie geben dafür die Formel  $0.063 + 0.0000564t - 0.0000000108t^2$ . Berthelot und Vieille (S. 101) geben zwischen  $2000^{\circ}$  und  $4000^{\circ}$  die Formel  $0.191 + 0.000015(t - 2000)$ .

Die molekulare Verdampfungswärme ist von Chappuis<sup>3)</sup> zu  $24.75 K$  bei  $0^{\circ}$  bestimmt worden.

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist eine der wichtigsten Konstanten der Thermochemie, die Grundlage aller technischen und physiologischen Energieberechnungen. Sie ist schon von Lavoisier und Laplace<sup>4)</sup> gemessen worden, welche fanden, dass eine Unze Kohle sechs Pfund und zwei Unzen Eis beim Verbrennen schmelzen konnte. In unseren Einheiten beträgt diese Messung 735 K.

Spätere Zahlen haben wir von Dulong<sup>5)</sup> nach welchem 1 l „Kohlenstoffdampf“ 7858 cal. beim Verbrennen geben soll. Zur Zeit dieser Bestimmungen galt 12.24 für das Atomgewicht des Kohlenstoffs; auf

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 80. 1889.

<sup>2)</sup> C. r. 93, 1014. 1881.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 514. 1888.

<sup>4)</sup> Oeuv. de Lav. II, 305.

<sup>5)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

unsere Einheiten umgerechnet, erhalten wir 860 *K*, ziemlich entfernt von der Wahrheit. Viel richtiger ist der Wert von Despretz<sup>1)</sup>, nach welchem 1 g Sauerstoff beim Verbrennen der Kohle 2967 cal. giebt, also  $O^2 = 32 \text{ g } 949 \text{ K}$ . Grassi<sup>2)</sup> erhielt im Mittel von 13 Versuchen 826 *K*, Andrews<sup>3)</sup> 946 *K*. Der letztere scheint zuerst bemerkt zu haben, dass bei der Verbrennung im Sauerstoff stets Kohlenoxyd entsteht, wodurch der beobachtete Wert zu klein wird; er hat bei der Berechnung auf diesen Umstand Rücksicht genommen.

Favre und Silbermann<sup>4)</sup> stellten eine sehr eingehende Untersuchung über die Verbrennungswärme der Kohle an. Ein Teil derselben, die verschiedenen Modifikationen der Kohle betreffend, ist bereits mitgeteilt worden (S. 170). Hier seien die Versuche mit vollkommen gereinigter Holzkohle besonders erwähnt; es wurden 18 Verbrennungen in 3 Reihen ausgeführt; die Mittelwerte derselben sind 8086, 8081 und 8080 cal. pro Gramm. Für  $C = 12 \text{ g}$  folgt 969.8 *K*

Auf die Bildung des Kohlenoxyds wurde jedesmal Rücksicht genommen, indem die Verbrennungsprodukte analysiert wurden.

In neuerer Zeit haben Berthelot und Petit<sup>5)</sup> Verbrennungen des Kohlenstoffs in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt. Sie fanden für

amorphe Kohle 976.5 *K*

Graphit 948.1 „

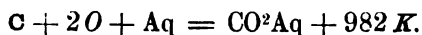
Diamant 943.1 „

„ „ Bort 943.4 „

Wir benutzen diese Zahlen als die endgültigen und haben demnach insbesondere für kristallisierten Kohlenstoff



Die Lösungswärme des Kohlendioxyds in Wasser hat Thomsen gleich 39 *K* bestimmt; für eine wässrige Lösung gilt somit



3. **Kohlenoxyd.** Die Molekularwärme beträgt nach Regnault 0.0686 *K*, nach Wiedemann 0.0678 *K*.

Durch Abzug der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds von der der Kohle erfährt man die Bildungswärme des ersteren. Wir haben darüber eine Angabe in Dulong's hinterlassenen Notizen<sup>6)</sup>, nach welcher die Verbrennungswärme 699 *K* beträgt. Grassi<sup>7)</sup> giebt sie zu 524 *K* an.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. 37, 180. 1828.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. 8, 170. 1843.

<sup>3)</sup> L. A. 68, 188. 1848.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 403. 1852.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 80. 1889.

<sup>6)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>7)</sup> J. pr. Ch. 36, 193. 1845; aus Journ. de pharm. (3) 8, 170. 1843.

Andrews<sup>1)</sup> hatte mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass das reine Kohlenoxyd im Sauerstoff nicht regelmässig fortbrennen wollte; er mischte es deshalb mit Wasserstoff und brachte dessen Verbrennungswärme in Abzug. So erhielt er für 1 l Kohlenoxyd im Mittel 3057 cal., somit für  $\text{CO} = 28 \text{ g}$  683 K. Auch Favre und Silbermann verbrannten wasserstoffhaltiges Kohlenoxyd; die Substanzmenge wurde durch Aufhängen und Wägen der Kohlensäure festgestellt. Ihr Ergebnis ist 673 Cal.

Berthelot<sup>2)</sup> gelang es, reines Kohlenoxyd zu verbrennen. Er erhielt im Mittel von acht Versuchen 682.2 K, von weiteren vier Versuchen 681.2, so dass er als allgemeines Mittel 681.7 annimmt.

Neuerdings hat Berthelot<sup>3)</sup> in seiner „kalorimetrischen Bombe“ die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds gleich 683 K (auf konstanten Druck berechnet) gefunden.

Thomsen<sup>4)</sup> hat sich wiederholt mit der Verbrennung des Kohlenoxyds beschäftigt, 1873, 1880 und 1882. Über die erste Versuchsreihe<sup>5)</sup> sind keine Einzelheiten veröffentlicht worden, sondern nur der Mittelwert 668 K.

Die Versuche von 1880, sechs an der Zahl, gaben 679.6 K, die von 1882 gaben gleichfalls 679.6. Der Wert ist um etwa  $\frac{1}{2}$  Prozent kleiner, als der von Berthelot; weiterhin bedienen wir uns der runden Zahl 680 K.

|       |                                                       |
|-------|-------------------------------------------------------|
| Aus   | $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + 680 \text{ K}$  |
| und   | $\text{C} + 2 \text{O} = \text{CO}_2 + 943 \text{ K}$ |
| folgt | $\text{C} + \text{O} = \text{CO} + 263 \text{ K}$     |

Ausser dieser Methode ist von Favre und Silbermann (l. c.) noch eine andere angewendet worden, um die Bildungswärme des Kohlenoxyds zu ermitteln. Es ist schon bemerkt worden, dass bei der Verbrennung der Kohle im Kalorimeter stets Kohlenoxyd entsteht. Durch Kombination zweier Versuche, bei denen möglichst verschiedene Mengen Kohlenoxyd sich gebildet hatten (die durch die Analyse festgestellt wurden), erlangten sie zwei unabhängige Gleichungen, aus denen die beiden unbekannten Verbrennungswärmen leicht zu berechnen waren. Allerdings giebt diese Methode keine grosse Genauigkeit, da die Menge des Kohlenoxyds einige Prozente nicht übersteigt, doch gelangten die Autoren zu der annähernd richtigen Zahl.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 11. 1878.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 177. 1881.

<sup>4)</sup> Th. U. II, 284.

<sup>5)</sup> B. 6, 1536. 1878.

Es ist auffällig, dass bei der Verbindung des Kohlenstoffs mit dem ersten Sauerstoffatom sehr viel weniger Wärme frei wird, als beim Zutritt des zweiten. Man hat das darauf zurückgeführt, dass der Kohlenstoff bei der Bildung des Kohlenoxyds in Gasform übergeführt wird, und dazu viel Energie erforderlich ist. Nimmt man vermutungsweise an, dass abgesehen von diesem Umstande beide Sauerstoffatome gleich viel Wärme entwickeln würden, so folgt, dass die Vergasungswärme des Kohlenstoffs etwa 390  $K$  betragen müsste. Genauer wäre es, die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds auf konstantes Volum umzurechnen, wodurch, da ein Volum verschwindet, dieselbe sich auf 677  $K$ , und die hypothetische Vergasungswärme der amorphen Kohle auf 387  $K$  stellt. Weiteres über die Anwendung dieser Annahme auf die übrigen Kohlenstoffverbindungen wird im sechsten Kapitel bei der Besprechung der organischen Verbindungen gebracht werden.

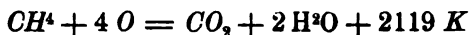
Das Kohlenoxyd löst sich in einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür leicht auf; dabei findet nach Hammerl<sup>1)</sup> eine Wärmeentwicklung von 114  $K$  statt.

4. **Methan.** Die spezifische Wärme ist von Regnault zu 0.5929 gefunden worden; die Molekularwärme beträgt daher 0.0949  $K$ .

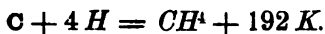
Die Bildungswärme des Methans ist ausschliesslich durch Verbrennung bestimmt worden, und zwar ist der Versuch sehr häufig angestellt. Wir haben Zahlen von Dulong<sup>2)</sup>, Grassi<sup>3)</sup>, Andrews<sup>4)</sup>, Favre und Silbermann<sup>5)</sup>, Thomsen<sup>6)</sup> und Berthelot<sup>7)</sup>; dieselben betragen

|                      |          |
|----------------------|----------|
| Dulong               | 2137 $K$ |
| Grassi               | 1776 „   |
| Andrews              | 2108 „   |
| Favre und Silbermann | 2090 „   |
| Thomsen              | 2119 „   |
| Berthelot            | 2135 „   |

Die fünf ersten Werte sind durch freie Verbrennung erhalten, der sechste durch Detonation in einem geschlossenen Gefässe; derselbe ist aber auf konstanten Druck reduziert. Wir benutzen, wie gewöhnlich, den Wert von Thomsen. Aus



folgt



<sup>1)</sup> C. r. 89, 97. 1879.

<sup>2)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>3)</sup> Journ. de pharm. (3) 8, 1845.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 426. 1852.

<sup>6)</sup> Th. U. II, 94.

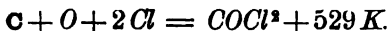
<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 178. 1881.



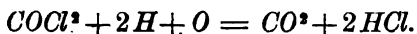
5. **Carbonylchlorid.** Berthelot<sup>1)</sup> leitete das Gas in verdünnte Kalilösung und erhielt



Thomsen<sup>2)</sup> zeigte eine Fehlerquelle bei solchen Versuchen auf, da die Kohlensäure zum Teil unabsorbiert aus der verdünnten Kalilösung austritt. Er bestimmte diese Menge und erhielt etwas höhere Werte, im Mittel 1052 K. Substituiert man die Bildungswärmen, so folgt



Ferner verbrannte Thomsen ein Gemenge von Carbonylchlorid und Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff; es bildet sich dabei quantitativ Chlorwasserstoff und Kohlensäure



Die Einzelheiten dieser sehr komplizierten Versuche sind im Original nachzusehen; als Endergebnis folgt für die Bildungswärme des Carbonylchlorids 547 K; der Mittelwert beider Reihen ist 551 K.

Die Bildung des Oxychlorids aus Kohlenoxyd und Chlor findet unter Wärmeentwicklung statt



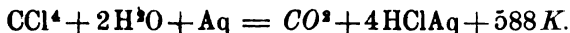
6. **Kohlenstofftetrachlorid.** Die Bildungswärme dieser Verbindung ist von Thomsen<sup>3)</sup> durch Verbrennen des mit Wasserstoff gemischten Dampfes in Sauerstoff bestimmt worden. Die Einzelheiten dieses verwickelten Verfahrens werden im sechsten Kapitel beschrieben werden; der Kohlenstoff geht in Kohlensäure, das Chlor in Chlorwasserstoff über; ein kleiner Teil bleibt unverbunden und wird besonders bestimmt. Thomsen fand



Die einzelnen Werte betrugen 2278, 2271, 2279, 2277 K. Daraus folgt



Berthelot und Matignon<sup>4)</sup> bestimmten in neuester Zeit die Verbrennungswärme des Perchlormethans mittels der kalorimetrischen Bombe und fanden



Die Bildungswärme wird hiernach



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 129. 1879.      <sup>2)</sup> Th. U. II, 359.

<sup>3)</sup> Th. U. II, 339.      <sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 526. 1891.

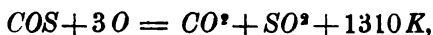
für den Gaszustand 470 *K*. Der Unterschied gegen die Bestimmung von Thomsen ist enorm.

7. **Carbonylsulfid.** Berthelot<sup>1)</sup> löste das Gas in Kalilauge und erhielt

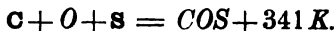


Hieraus ergibt sich die Bildungswärme 217 *K*, wenn man für die Lösung von gasförmigem Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff in Kali dieselben Zahlen wie für Natron, 261 *K* und 126 *K*, annimmt.

Thomsen<sup>2)</sup> verbrannte reines Carbonylsulfid mit überschüssigem Sauerstoff. Die Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelsäure, wurden gesammelt und gewogen. Nach Anbringung der Korrektur gilt



woraus die Bildungswärme folgt

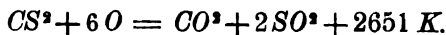


Die Zahl ist sehr erheblich verschieden von der, welche Berthelot gefunden hat.

8. **Schwefelkohlenstoff.** Regnault und Wiedemann bestimmten die spezifische Wärme des dampfförmigen Schwefelkohlenstoffs. Dieselbe beträgt nach Regnault 0.1569, nach Wiedemann 0.1315 + 0.01926 *t*; die Molekularwärme beträgt also 0.1193, resp. 0.0999 + 0.001464 *tK* für jeden Grad. Im flüssigen Zustande ist die Molekularwärme 0.1787 + 0.001239 *tK*. Die Dampfwärme beim Siedepunkt ist von Andrews 65.9 *K* gefunden worden, von Regnault 64 *K*. Für die totale Dampfwärme, von 0° gerechnet, giebt Regnault die Formel 68.4 + 0.111 *t* — 0.0003133 *t*<sup>2</sup> *K*.

Favre und Silbermann<sup>3)</sup> haben zuerst die Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs gemessen und die bemerkenswerte Thatsache festgestellt, dass dieselbe grösser ist, als die Summe der Verbrennungswärmen der Bestandteile; sie fanden 2585 *K*.

Die Versuche sind von Thomsen<sup>4)</sup> wiederholt worden, wobei auf das gebildete Schwefeltrioxyd Rücksicht genommen wurde; sie ergaben



Die Zahl gilt für dampfförmigen Schwefelkohlenstoff; für flüssigen wird sie 2587 *K* sein, fast identisch mit der vorigen Zahl.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 129. 1879.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 381.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 449. 1852.

<sup>4)</sup> Th. U. II, 375.

Später hat Berthelot in seiner kalorimetrischen Bombe 2533  $K$  (reduziert auf konstanten Druck) für gasförmigen Schwefelkohlenstoff erhalten.

Aus Thomsens Zahl folgt



für dampfförmigen Schwefelkohlenstoff; für flüssigen ist die Bildungswärme — 223  $K$ .

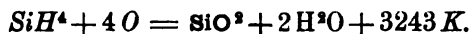
In der kalorimetrischen Bombe verbrannten Berthelot und Matignon<sup>1)</sup> später flüssigen Schwefelkohlenstoff, wobei der Schwefel in verdünnte Schwefelsäure übergeht. Die dabei entwickelte Wärme betrug 3964  $K$  für konstantes Volum, also 3981  $K$  für konstanten Druck. Hieraus folgt die auf Diamant bezogene Bildungswärme gleich — 226  $K$  für flüssigen Schwefelkohlenstoff, sehr nahe der Zahl von Thomsen.

## § 16. Silicium und seine Verbindungen.

1. **Silicium.** Die Verhältnisse der spezifischen Wärme dieses Elements sind bereits (I, 979) ausführlich besprochen worden. Die Atomwärme nimmt von 0.038  $K$  bis 0.056  $K$  zu, wenn die Temperatur von — 40° auf + 232° steigt.

Durch Auflösung in einem Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure fanden Troost und Hautefeuille<sup>2)</sup>, dass amorphes Silicium mehr Energie enthält, als krystallisiertes, und zwar beträgt der Unterschied 91  $K$ . Der Wert ist viel grösser, als der entsprechende beim Kohlenstoff; er ist nicht unzweifelhaft, da die Autoren mit dem Favreschen Quecksilberkalorimeter gearbeitet haben.

2. **Siliciumwasserstoff** Ogier<sup>3)</sup> bestimmte die Bildungswärme dieses Gases durch unmittelbare Verbrennung im Kalorimeter; im Mittel ergab sich



Zur Berechnung ist neben der Bildungswärme des Wassers die der Kieselsäure erforderlich, welche nicht genau bekannt ist. Troost und Hautefeuille<sup>4)</sup> haben im Quecksilberkalorimeter amorphes Silicium mit Chlor verbunden und das Chlorid in Wasser geleitet. Sie geben für die Reaktion



woraus  $Si + 2O + Aq = SiO_2Aq + 1779 K$

als Bildungswärme der Kieselsäure folgt.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 22, 183. 1891.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 76. 1876.

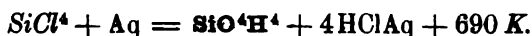
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 27. 1880.

<sup>4)</sup> C. r. 70, 185. 1870; auch A. ch. ph. (5) 9, 74. 1876.

Die Zahl ist indessen aus gleich zu erwähnenden Gründen sehr unsicher. Für Quarz berechnen die Autoren, ohne irgend einen Zahlenwert ihrer Versuche anzugeben, 2192  $K$  als Bildungswärme.

3. **Chlorsilicium,  $\text{SiCl}^4$ .** Die spezifische Wärme des flüssigen Chlorsiliciums ist von Regnault und von Ogier<sup>1)</sup>, die des dampfförmigen von Regnault gemessen worden; die erstere ist 0.190, resp. 0.200, die zweite 0.1322 gefunden worden; die Atomwärmen sind daher 0.327, resp. 0.339 und 0.225  $K$ . Die latente Dampfwärme beträgt nach Ogier (l. c.) 63  $K$ .

Die Zerlegung des Chlorsiliciums mit Wasser giebt nach Berthelot<sup>2)</sup>



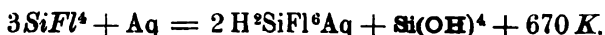
Da nun  $4\text{HCl} + \text{Aq} = 4\text{HClAq} + 693\text{ K.}$

so folgt  $\text{SiCl}^4 + 4\text{H}^2\text{O} = \text{SiO}^4\text{H}^4 + 4\text{HCl} - 3\text{ K.}$

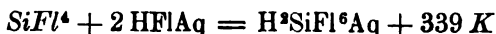
Die Zersetzungswärme des Chlorsiliciums ist fast genau gleich der Absorptionswärme des entstandenen Chlorwasserstoffs.

Troost und Hautefeuille haben gleichfalls die Zersetzung des Chlorsiliciums mit Wasser gemessen und 408  $K$  erhalten. Der Unterschied gegen die Zahl von Berthelot ist enorm und muss wohl auf die Unzuverlässigkeit des Quecksilberkalorimeters zurückgeführt werden. Ich unterlasse daher auch weitere Berechnungen.

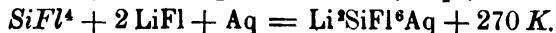
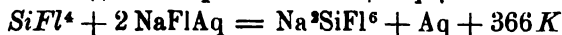
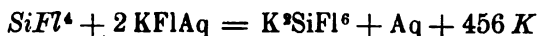
4. **Fluorsilicium und Siliciumfluorwasserstoffsäure.** Beim Einleiten von Fluorsilicium in Wasser beobachtete Hammerl<sup>3)</sup> 223  $K$  für  $\text{SiFl}^4$ ; es ist also



Truchot<sup>4)</sup> fand die gleiche Zahl für dieselbe Reaktion. Beim Einleiten von Fluorsilicium in verdünnte Flusssäure erhielt er



und bei der Wechselwirkung zwischen Fluorsilicium und den Alkalifluoriden



Die Berechnung dieser Ergebnisse mag unterbleiben, bis eine sichere Grundlage für die Bildungswärme der Siliciumverbindungen vorhanden ist.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 50. 1880.

<sup>2)</sup> C. r. 86, 923. 1878.

<sup>3)</sup> C. r. 90, 312. 1880.

<sup>4)</sup> C. r. 98, 821. 1880. 1883.

Über die Bildung von gelöster Kieselflussssäure aus Kieselsäure und Flussssäure hat Thomsen<sup>1)</sup> eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei eine Lösung von Kieselsäure zur Verwendung kam, die durch genaue Neutralisation einer Lösung von kieselsaurem Kali mit Salzsäure erhalten war. Auf ein Atom Kieselsäure gaben  $n$  Atome Flussssäure folgende Wärmemengen

| $n$   | $Q$                     |
|-------|-------------------------|
| 2.46  | $136.4 = n \times 55.5$ |
| 4.92  | $280.1 = n \times 56.9$ |
| 6.00  | $330.1 = n \times 55.1$ |
| 7.38  | $427.7 = n \times 58.0$ |
| 8.00  | $451.1 = n \times 56.4$ |
| <hr/> |                         |
| 9.84  | $491.4 = n \times 49.9$ |
| 10.00 | $514.1 = n \times 51.4$ |
| 12.00 | $491.0 = n \times 40.9$ |

Die Wärmeentwicklung schreitet proportional  $n$  fort, bis  $n = 8.00$ ; bis  $n = 10.00$  folgt dann noch eine schwächere Wärmeentwicklung, darüber hinaus eine Wärmeabsorption. Das Resultat ist schwierig zu erklären.

5. **Schwefelsilicium.** Eine durch Glühen von Kieselsäure im Schwefelkohlenstoffdampfe erhaltene Substanz gab, mit etwas Wasser zersetzt, nach Versuchen von Sabatier<sup>2)</sup> 388 K. Die Verwertung dieser Beobachtung zur Berechnung der Bildungswärme müsste sich auf die sehr unsicher bestimmte Bildungswärme der Kieselsäure stützen, weshalb ich sie unterlasse.

### Drittes Kapitel. Die Salzbildung in wässriger Lösung.

1. **Die Thermoneutralität.** Unter den Verbindungen der anorganischen Chemie nehmen die Salze eine so hervorragende Stellung ein, dass die gesonderte Betrachtung ihres Bildungsvorganges auch vom thermochemischen Standpunkte aus gerechtfertigt erscheint. Dazu kommt, dass sich an denselben wichtige Fragen und Antworten geknüpft haben, welche für die Entwicklung der Thermochemie selbst von Bedeutung geworden sind.

Es ist oben erwähnt worden, dass bereits der Begründer der Thermochemie, Hess, über die Wärmeentwicklung bei der Bildung äquivalenter

<sup>1)</sup> Th. U. II, 420.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 91. 1881.

Salzmengen seinen Satz von der Thermoneutralität aufgestellt hatte, indem er aus dem Ausbleiben merklicher Wärmewirkungen bei der Vermischung von Neutralsalzlösungen den Schluss zog, dass der Wärmeverbrauch bei der Zersetzung irgend welcher Salze gerade kompensiert wird durch die Wärmeentwicklung bei der Bildung der entsprechenden Salze mit vertauschten Säuren und Basen. Die Schlussweise entspricht ganz der von J. B. Richter bei der Aufstellung seines Gesetzes der „spezifischen Neutralitätszahlen“ in Bezug auf die Gewichtsverhältnisse der Bestandteile der Salze benutzten (I, 11) und ist von Hess, der sich um die Würdigung von Richters Arbeiten besondere Verdienste erworben hat, in bewusster Anlehnung an Richters Satz aufgestellt worden.

Hess suchte, wie oben erwähnt, die Ursache der Thermoneutralität darin, dass die Wärmeentwicklung bei der Salzbildung nur von der Natur der Säure, nicht von der der Basis abhängt. Es ist gleichfalls schon mitgeteilt, dass Andrews gerade die entgegengesetzte Behauptung, dass nämlich die Basis die Wärmeentwicklung bestimme, aufstellte, und dass die richtige Lösung des Problems von Favre und Silbermann in dem Statthaben konstanter Unterschiede der Neutralisationswärmen derselben Basen und beliebiger Säuren, sowie derselben Säuren und beliebiger Basen gefunden wurde.

Der Satz von der Thermoneutralität hat sich in der Folge nicht als streng erwiesen; es giebt zahlreiche Ausnahmen von demselben. Trotzdem haftet an ihm ein ganz besonderes Interesse, da die Abweichungen jedesmal auf das Vorhandensein besonderer Umstände hinweisen und somit wichtige Anhaltspunkte für die Feststellung der Natur gelöster Salze liefern. Abweichungen von der Thermoneutralität sind stets mit Abweichungen vom normalen Verhalten der Salze verknüpft und finden durch letztere ihre Erklärung.

Auch insofern ist der Satz von der Thermoneutralität bedeutungsvoll, als er in der Thermochemie der anorganischen Verbindungen die einzige Verallgemeinerung ist, welche über die blossen Konsequenzen der mechanischen Wärmetheorie hinausgeht. Ausser ihm und den gleichfalls von Hess vermuteten, später aber nur in geringem Umfange erwiesenen multiplen Werten zusammengehöriger Reaktionswärmen ist thatsächlich kein Gesetz und keine Regel vorhanden, welche irgend allgemeineren Charakter trüge. Somit hat auch auf diesem Gebiete die Thermochemie durch Hess ihre Form empfangen.

**2. Die Bedeutung des Satzes von der Thermoneutralität.** Stellen die Zeichen  $f(a_1, b_1)$ ,  $f(a_1, b_2)$ ,  $f(a_1, b_3)$  . . .  $f(a_2, b_1)$  . . . . die Neutralisationswärmen der aus den Säuren  $a_1, a_2, a_3$  . . . . und den Basen

$b_1, b_2, b_3 \dots$  gebildeten Salze dar, so bedeutet der Satz von der Thermoneutralität, dass in der Tabelle

$$\begin{array}{lll} f(a_1, b_1) & f(a_1, b_2) & f(a_1, b_3) \dots\dots \\ f(a_2, b_1) & f(a_2, b_2) & f(a_2, b_3) \dots\dots \\ f(a_3, b_1) & f(a_3, b_2) & f(a_3, b_3) \dots\dots \end{array}$$

die man beliebig weit ausdehnen kann, die Differenzen entsprechender Glieder zweier beliebiger horizontaler oder vertikaler Reihen stets den gleichen Wert innerhalb eines Reihenpaares haben.

Es ist also

$$f(a_1, b_1) - f(a_1, b_2) = f(a_2, b_1) - f(a_2, b_2) = f(a_3, b_1) - f(a_3, b_2) = \dots\dots$$

und ebenso

$$f(a_1, b_1) - f(a_2, b_1) = f(a_1, b_2) - f(a_2, b_2) = f(a_1, b_3) - f(a_2, b_3) = \dots\dots$$

Mit anderen Worten: die einen Differenzen sind von der Beschaffenheit der Säure, und die anderen von der Beschaffenheit der Basis ganz unabhängig. Damit eine solche Beziehung erfüllt sein kann, müssen die Grössen  $f(a, b)$  von der Form sein

$$f(a, b) = \varphi(a) + \psi(b) + c,$$

d. h. jede Neutralisationswärme ist die Summe von einer individuellen Energieänderung der Säure  $\varphi(a)$  plus einer individuellen Energieänderung der Base  $\psi(b)$  plus einer Konstanten  $c$ , welche für alle beliebigen Salze den gleichen Wert haben muss. Die beiden Grössen  $\varphi(a)$  und  $\psi(b)$  sind völlig unabhängig voneinander.

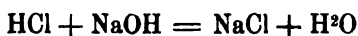
Das Ergebnis ist sehr merkwürdig. Es besagt nichts weniger, als dass die besondere Natur des gebildeten Salzes beim Neutralisationsvorgang überhaupt keine Rolle spielt, wenn das Salz dem Hessschen Gesetze gehorcht.

Mit den thermochemischen Verhältnissen der anderen Verbindungen steht diese Eigentümlichkeit gelöster Salze in grellem Widerspruch. Während dort überall die individuelle Natur der entstehenden Verbindung die Wärmetönung bestimmte, und von einem additiven Gesetz auch nicht angenähert die Rede sein konnte, verschwindet bei den Salzen jede Individualität, und die Wärmetönung wird durch ein allgemeines Schema bestimmt. Es deutet dies auf einen fundamentalen Unterschied zwischen der Konstitution der Salze und der der anderen Verbindungen.

Einen ähnlichen durchgehenden Unterschied zeigten die Salzlösungen in Bezug auf ihre Eigenschaften schon bei Gelegenheit früherer Betrachtungen (I, 779 bis 808), ich habe dort gezeigt, dass sämtliche

Eigenschaften der Salzlösungen (mit einer motivierten Ausnahme) den gleichen additiven Charakter aufweisen, und habe dort auch schon auf den unvermeidlichen Schluss hingewiesen, dass die beiden Bestandteile oder Ionen der Salze in verdünnten wässrigen Lösungen eine gesonderte Existenz führen und sich gegenseitig in ihren Eigenschaften nicht beeinflussen. Dasselbe Ergebnis finden wir für die wichtigste Eigenschaft, den Energieinhalt, wieder.

Betrachten wir das Schema einer Salzbildung aus Säure und Basis, z. B. des Chlornatriums



nach der üblichen Art, so sehen wir, dass es sich um folgendes handelt: Die Säure verliert ihren Wasserstoff, die Basis ihr Hydroxyl, der Säurerest und das Metall vereinigen sich zum Salz, Wasserstoff und Hydroxyl zu Wasser. Die entsprechende gesamte Energieänderung, die Neutralisationswärme  $N$ , besteht also aus folgenden Teilen

Änderung der Säure  $\varphi$  (a)

Änderung der Basis  $\psi$  (b)

Wasserbildung  $c$

Salzbildung  $\chi$  (a, b)

$$N = \varphi(a) + \psi(b) + \chi(a, b) + c.$$

Nun folgt aber aus dem Hessschen Gesetz, dass die Neutralisationswärme  $N$  die Glieder enthält (vgl. S. 181)

$$N = \varphi(a) + \psi(b) + c.$$

Damit die vorhergegangene Darlegung sich der Erfahrung anpasst, muss also notwendig sein

$$\chi(a, b) = 0,$$

d. h. durch die Wechselwirkung des Säurerestes und des Metalls darf nie eine Energieänderung entstehen. Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass beide unabhängig voneinander sind und sich gegenseitig nicht beeinflussen, was zu beweisen war.

Diese Schlussweise hat eine Analogie mit den Folgerungen der Thatsachen, welche zur Atomtheorie geführt haben. Ebenso, wie aus der Gleichheit der Masse einer Verbindung mit der der Elemente gefolgert wurde, dass die letzteren in der Verbindung mit ihrer Masse unzerstört fortexistieren, so müssen wir aus der Thatsache, dass durch die Bildung des Salzes in der Lösung keine Energieänderung der beiden Ionen bedingt wird, schliessen, dass diese Ionen mit unverändertem Energiebestande, d. h. in unveränderter Beschaffenheit (denn die Beschaffenheit hängt nur vom Energiezustande ab, S. 51) nebeneinander in der Salzlösung existieren.



3. Anwendung der Neutralisationswärmen zur Ermittlung der Beschaffenheit der Säuren und Basen. Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation ist nach dem vorhergegangenen die Folge der Zustandsänderungen von seiten der reagierenden Stoffe. Man wird also dadurch, dass man das Vorhandensein und den Wert solcher Wärmetönungen ermittelt, auf den Zustand und die Beschaffenheit der beteiligten Stoffe Rückschlüsse ziehen können. Insbesondere hat Thomsen derartige Beobachtungen verwertet, um über die Basizität und Konstitution verschiedener Säuren Auskunft zu erhalten.

Zunächst dient für diesen Zweck die Bestimmung der Wärmetönungen, welche ein Molekulargewicht Säure beim Zusatz von successiven Äquivalenten Basis (Thomsen benutzte vorwiegend Natron) erkennen lässt, indem jedesmal, wenn der Vorgang der Salzbildung eintritt, eine entsprechende Wärmetönung die Folge sein wird, während das Ausbleiben der letzteren auf das Nichtvorhandensein eines Neutralisationsvorganges schliessen lässt.

Hierbei hat sich nun folgendes ergeben. Neutralisiert man die ausgeprägten einbasischen Säuren, wie die Halogenwasserstoffsäuren, Chlor-, Überchlor-, Brom-, Jodsäure, Salpetersäure mit einem Äquivalent Natron, so entwickelt sich fast stets dieselbe Wärmemenge, im Betrage von etwa 137 K. Freilich ist diese Regel nicht ohne Ausnahmen, indem etwas grössere Werte, bis 163 K, sowie bei schwachen Säuren kleinere Werte, die bis auf sehr geringe Beträge absinken können, beobachtet werden. Im letzten Falle hat man es indessen nicht mit einer eigentlichen Neutralisation zu thun, denn die entstandenen Salzlösungen reagieren basisch und haben teilweise die Eigenschaften von Lösungen freien Alkalis. In solchen Fällen hat die Gegenwart des Wassers die vollständige Reaktion zwischen der Säure und der Basis verhindert, und die letzteren bestehen teilweise in freiem Zustande. Wir versparen die genauere Besprechung dieser Fälle auf später und beschränken uns zunächst auf solche einbasische Säuren, welche neutral reagierende Salze geben.

Die einfachsten Verhältnisse zeigen die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods, denn ihre Neutralsalze zeigen nicht die geringste Reaktion mit überschüssigem Natron. So gaben die Lösungen  $\text{NaOH} + 100\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl} + 100\text{H}_2\text{O}$  eine Wärmeentwicklung von 137.4 K. Als die entstandene Chlornatriumlösung mit einem Überschuss von Natron vermischt wurde, betrug das Resultat + 0.1 K, eine Grösse, die innerhalb der Versuchsfehler bleibt, oder doch dieselben kaum überschreitet. Ebenso verhalten sich die beiden anderen Säuren.

Die Neutralisationswärmen der drei Säuren sind sehr nahe gleich; sie betragen gegen Natron

Chlorwasserstoff 137.4 K

Bromwasserstoff 137.5 „

Jodwasserstoff 136.8 „

Der Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme ist negativ. Sie nimmt bei steigender Temperatur ab. Das Resultat folgt zunächst aus Thomsens Bestimmungen der spezifischen Wärmen der entsprechenden Lösungen, denn es ist

die Molekularwärme von  $\text{HCl} + 100\text{H}_2\text{O}$  gleich 1781 cal.

„ „ „  $\text{NaOH} + 100\text{H}_2\text{O}$  1770 „

Summe 3551 „

„ „ „  $\text{NaCl} + 201\text{H}_2\text{O}$  gleich 3596 „

Unterschied 45 „

Da die Molekularwärme der Salzlösung 0.45 K pro Grad mehr beträgt, als die der Komponenten, so nimmt die Neutralisationswärme um ebensoviel ab.

Thomsen hat dies Ergebnis einer unmittelbaren Prüfung unterzogen<sup>1)</sup> und bei 10°.14 die Neutralisationswärme 142.5 K, bei 24°.60 dagegen 136.3 erhalten. Der Unterschied beträgt 6.2 K auf 14°.46, also 0.43 K pro Grad, was gut genug mit der Berechnung 0.45 K übereinstimmt.

Für die beiden anderen Säuren sind derartige Messungen nicht vorhanden, doch ist es wahrscheinlich, dass sie sich ähnlich verhalten werden.

Die der Formel  $\text{HRO}^3$  entsprechenden Säuren, Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodsäure schliessen sich der ersten Gruppe an und haben unter sich und mit den Halogenwasserstoffsäuren in ihrem thermischen Verhalten die grösste Ähnlichkeit. Die Neutralisationswärme beträgt für Natron und

Salpetersäure 136.8 K

Chlorsäure 137.6 „

Bromsäure 137.8 „

Jodsäure 138.1 „

Diesen Säuren schliesst sich die Überchlorsäure mit der Neutralisationswärme 143.5 einigermassen an. Dagegen hat die Flussssäure eine sehr grosse Neutralisationswärme, 162.7 K, doch verhält sie sich insofern

<sup>1)</sup> Th. U. I, 63.

gleichfalls wie eine einbasische Säure, als sie mit einem Überschuss von Natron nicht reagiert.

4. **Weitere Säuren.** Bekanntlich hat Wurtz aus seinen Untersuchungen über die Verbindungen der unterphosphorigen Säure den Schluss gezogen, dass von den drei Wasserstoffatomen derselben nur eines als Säurewasserstoff wirke, während die beiden anderen nicht durch Metalle ersetzbar sind. Die thermochemische Untersuchung bestätigt diesen Schluss. Folgende Wärmetönungen wurden beim Neutralisieren mit Natron gemessen

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| $\frac{1}{2}$ Äq. Natron gab | 76.9 K  |
| 1 „ „ „                      | 151.6 „ |
| 2 „ „ „                      | 152.7 „ |

Ein Überschuss von Natron bringt also nur eine sehr unbedeutende Wirkung hervor.

Von Thomsen sind ferner die drei ersten Glieder der Fettsäurereihe untersucht worden; mit einigen weiteren hat Berthelot experimentiert. Die Neutralisationswärmen erweisen sich sehr nahe gleich; Thomsen fand für Ameisen-, Essig- und Propionsäure 134.5, 134.0 und 134.8 K; Berthelot<sup>1)</sup>, dessen Bestimmungen mit denen von Thomsen nicht ganz vergleichbar sind, erhielt folgende Neutralisationswärmen

|               | Natron | Ammoniak | $\frac{1}{2}$ Baryt |
|---------------|--------|----------|---------------------|
| Ameisensäure  | 134    | 119      | 134                 |
| Essigsäure    | 133    | 119      | 134                 |
| Propionsäure  | —      | —        | 134                 |
| Buttersäure   | 137    | —        | —                   |
| Valeriansäure | 140    | 127      | —                   |

Die höheren Fettsäuren geben merklich grössere Werte, als die niederen.

Ausgeprägt mehrbasischen Charakter zeigt, wie zu erwarten ist, keine von ihnen. Zwar sind im festen Zustande saure Salze bekannt; dieselben existieren aber nicht in wässriger Lösung, da in solcher sich keine merkliche Wärmewirkung zwischen dem Neutralsalz und der freien Säure nachweisen lässt.

Dagegen werden bereits die Salze der Butter- und Valeriansäure merklich vom Wasser zersetzt, eine Eigenschaft, welche bei den eigentlichen Fettsäuren sehr ausgeprägt ist. Es verrät sich das in den starken Verdünnungswärmen des butter- und valeriansauren Natrons gegenüber dem essigsauren; während das letztere 0.3 K zeigt, geben die erstgenannten 3 bis 3.5 K.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 325. 1875.

Eine eigentümliche Unregelmässigkeit der Neutralisationswärme zeigt sich bei den durch Vertretung der Methylwasserstoffe durch Chlor aus der Essigsäure entstehenden Säure. Es ist gefunden worden

|                     | Thomsen |
|---------------------|---------|
| Essigsäure          | 134.0   |
| Monochloressigsäure | 142.8   |
| Dichloressigsäure   | 148.3   |
| Trichloressigsäure  | 139.2   |

Die gechlorten Essigsäuren geben also alle mit Natron eine stärkere Wärmeentwicklung, als ihre Muttersubstanz, aber in unregelmässiger Reihenfolge; die Dichloressigsäure giebt die grösste, die Trichloressigsäure die kleinste von den dreien. Die Vermutung Thomsens, dass diese Eigentümlichkeit in einem ungleichen Bau der Molekeln der drei Säuren begründet ist, dürfte sich schwerlich rechtfertigen lassen.

5. **Schwache Säuren.** Es ist schon oben hervorgehoben worden, dass die einbasischen Säuren, welche so wenig ausgeprägte saure Eigenschaften haben, dass sie die Basen nicht völlig zu neutralisieren, d. h. ihre alkalische Reaktion nicht aufzuheben vermögen, sich auch durch kleine Neutralisationswärmen auszeichnen. Wären die Neutralisationswärmen aller starken Säuren nicht nur annähernd, sondern völlig gleich, so könnte man aus dem Verhältnis der beobachteten Werte zu jenem gemeinsamen Wert einen Schluss auf den Anteil des gebildeten Salzes im Verhältnis zur möglichen Menge ziehen. Da jene Gleichheit nur in grober Annäherung besteht, so kann ein solcher Vergleich auch nur dazu dienen, eine annähernde Schätzung zu ermöglichen; doch sind die auf diesem Wege erhaltenen Auskünfte unter Umständen schon von erheblichem Interesse.

Als Beispiele solcher schwacher einbasischer Säuren seien unterchlorige Säure und Cyanwasserstoff erwähnt.

In keinem Falle giebt das Neutralsalz mit einem Überschuss freier Säure oder Basis eine Wärmetönung von Belang, meist macht sich indessen im ersten Falle eine eben merkliche Wärmeabsorption geltend.

Die aus dem allgemeinen chemischen Verhalten des Stoffes hervorgehende merkwürdige Thatsache, dass die unterchlorige Säure,  $\text{HOCl}$ , trotzdem sie neben den Elementen der Salzsäure noch ein „negatives“ Sauerstoffatom enthält, dennoch eine sehr schwache Säure ist, welche die starken Basen nicht zu neutralisieren vermag, zeigt sich auch in ihrem thermischen Verhalten. Zwar charakterisiert sie sich noch als einbasische Säure, indem sie mit überschüssigem Natron nicht mehr Wärme entwickelt, als mit einer äquivalenten Menge, doch ist die

Wärmetönung bis dahin nicht genau proportional der Natronmenge. Die erste Hälfte entwickelt 50.5 *K*, die zweite 47.9 *K* (49.2 *K* nach einer anderen Messung), die gesamte Neutralisationswärme beträgt nur 98.4 *K*. Die Zahl ist viel kleiner, als die anderer Säuren, und man darf vermuten, dass etwa ein Drittel des Salzes in freie Säure und freie Basis gespalten ist, während zwei Drittel als Salz existieren.

Noch weit schwächer erweist sich die Cyanwasserstoffsäure bei übrigens ähnlichem Verhalten. Die Neutralisationswärme nimmt annähernd (aber nicht genau) proportional der Natronmenge zu, bis diese ein Äquivalent beträgt, und ändert sich dann nicht weiter. Die Grösse derselben aber beträgt nur etwa ein Fünftel der gewöhnlichen Zahl, 13.7 *K* für ein halbes und 27.7 *K* für ein ganzes Äquivalent. Auch hier ist anzunehmen, dass in der Lösung nur ein kleiner Teil, vermutlich ungefähr ein Fünftel, von wirklichem Cyannatrium existiert; die übrigen vier Fünftel Cyanwasserstoff und Natron werden durch das vorhandene Wasser an der Möglichkeit, sich zu verbinden, gehindert. Die genaue Erörterung dieser Verhältnisse gehört in den zweiten Teil.

6. **Zweibasische Säuren.** Versetzt man ein Molekulargewicht einer mehrbasischen Säure mit Natron in einzelnen aufeinander folgenden Äquivalenten, so wird jedes Äquivalent Natron, welches einen Neutralisationsvorgang bedingt, eine entsprechende Wärmeentwicklung geben. Wir werden im allgemeinen nicht erwarten dürfen, dass die folgeweisen Äquivalente der Basis die gleiche Wirkung hervorbringen werden, auch wenn die Säure „symmetrisch“ konstituiert ist, denn beim Herausnehmen der einzelnen Wasserstoffatome aus einer mehrbasischen Säure handelt es sich keineswegs, wiewohl bisher fast immer stillschweigend angenommen wurde, um eine mehrfache unveränderte Wiederholung ebendesselben Vorganges, sondern im allgemeinen um Vorgänge von verschiedener Beschaffenheit. Dies folgt sowohl aus der alten Anschauung über den Zustand der gelösten Salze, wie aus der neuen. Denn haben wir nach jener etwa eine dreibasische Säure  $H^3R$  und bilden successive die Salze



so handelt es sich im ersten Falle um eine Verbindung von Natrium mit dem Rest  $RH^2$ , im zweiten Falle mit dem Rest  $RHNa$  und im dritten mit  $RNa^2$ ; ebenso muss im ersten Falle ein Atom Wasserstoff aus dem Komplex  $RH^3$ , im zweiten Falle aus  $RH^2Na$  und im dritten Falle aus  $RHNa^2$  entfernt werden. Das sind ganz verschiedene Vor-

gänge. Nehmen wir aber sachgemässer an, dass in den verdünnten Salzlösungen das Metall und das Säureradikal selbständig sind, so ist bei der folgeweisen Sättigung der Säure (diese als nicht dissocierte angesehen) das erste Mal ein Atom Wasserstoff aus  $RH^3$ , das zweite Mal aus  $RH^{2'}$  und das dritte Mal gar aus  $RH''$  zu entfernen, wo die Accente die entstandenen (negativ elektrisch geladenen) Lücken darstellen; auch dies sind ganz verschiedene Vorgänge.

Wir haben also bei der stufenweisen Neutralisation für die einzelnen Äquivalente verschiedene Wärmetönungen zu erwarten, und zwar werden diese im allgemeinen um so geringer werden, je mehr Wasserstoffatome schon ersetzt sind. Finden wir solche Unterschiede, so werden wir daraus nicht schliessen dürfen, dass die Säure „unsymmetrisch“ konstituiert sei, wie das vielfach geschehen ist, denn wir haben eben gesehen, dass auch bei ganz gleichen ursprünglichen Beziehungen der Wasserstoffatome zum Radikal die aufeinanderfolgenden Reaktionen an denselben nie gleich sein können.

Nun machen wir aber die Erfahrung, dass es einige zweibasische Säuren giebt, welche im Gegensatz zu diesen Deduktionen für zwei aufeinander folgende Äquivalente Natron die gleiche Wärmeentwicklung geben. Auf dem Boden unserer gegenwärtigen Überlegungen müssen wir hieraus folgern, dass in diesem Falle bei den beiden Neutralisationsstufen die gleiche Reaktion stattgefunden habe. Wie dieser Widerspruch zu heben sei, wird alsbald besprochen werden, nachdem zunächst das thatsächliche Material mitgeteilt worden ist.

**7. Zweibasische Säuren erster Art.** Eine zweibasische Säure, welche sich vollkommen ähnlich der einbasischen Salz- oder Salpetersäure verhält, ist die Platinchlorwasserstoffsäure,  $H^2PtCl^6$ . Zunächst ist die Neutralisationswärme für jedes Äquivalent Natron 136 K, nahe der Zahl 137 K für Salzsäure; sodann aber entwickeln beide Äquivalente ganz gleich viel Wärme, so dass also zwischen dem Neutralsalz und der freien Säure keinerlei Vorgang erfolgt, welcher auf die Bildung eines sauren Salzes hindeutete.

Ähnlich der Platinchlorwasserstoffsäure verhält sich die Kieselflussssäure,  $H^2SiF^6$ , die Unterschwefelsäure,  $H^2S^2O^6$ , und einige andere Säuren. Im ganzen ist die Zahl solcher zweibasischer Säuren gering.

**8. Zweibasische Säuren der zweiten Art.** Viel grösser ist die Zahl der Säuren, bei welchen die Neutralisationswärme der einzelnen Äquivalente verschieden ist. Nachstehend sei eine Anzahl Daten zusammengestellt.

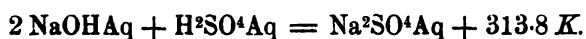
|                   | 1. Äq.       | 2. Äq.       | 3. Äq. Natron |
|-------------------|--------------|--------------|---------------|
| Schwefelsäure     | 146 <i>K</i> | 164 <i>K</i> | 0 <i>K</i>    |
| Selensäure        | 148 „        | 156 „        | 0 „           |
| Schweflige Säure  | 159 „        | 131 „        | 0 „           |
| Selenige Säure    | 148 „        | 122 „        | 0 „           |
| Phosphorige Säure | 148 „        | 136 „        | 5 „           |
| Kohlensäure       | 110 „        | 92 „         | 4 „           |
| Oxalsäure         | 138 „        | 145 „        | 1 „           |
| Bernsteinsäure    | 124 „        | 116 „        | 1 „           |
| Weinsäure         | 124 „        | 129 „        | 5 „           |

Wie man sieht, lassen sich hier zwei Gruppen unterscheiden: einige Säuren, wie Schwefelsäure oder Weinsäure, geben mit dem ersten Äquivalent Natron eine grössere Wärmeentwicklung, als mit dem zweiten; andere, wie phosphorige Säure, verhalten sich umgekehrt. Ich lasse zunächst eine etwas eingehendere Besprechung der einzelnen Säuren folgen.

9. **Schwefelsäure.** Die charakteristischen Typen der mehr-basischen Säuren finden sich unter den Sauerstoffverbindungen des Schwefels und Selens. Am eingehendsten ist die Schwefelsäure untersucht worden.

Setzt man zu zwei Äq. Natron wachsende Mengen Schwefelsäure, so steigt die Wärmeentwicklung proportional an, bis das neutrale Salz gebildet ist. Bei weiterem Zusatz von Säure wirkt diese auf das Salz aber unter Wärmeabsorption ein, und zwar findet, soviel Säure man auch zusetzen mag, immer wieder eine solche statt, bis ein weiterer Nachweis der Wirkung durch die Fehlergrenzen der Methode unmöglich wird. Es scheint also, dass unter diesen Umständen nicht nur die Verbindung  $\text{NaHSO}_4$ , welche in fester Form bekannt ist, entsteht, sondern dass neutrales Sulfat und Schwefelsäure in allen Verhältnissen aufeinander wirken können.

Thomsen hat die Wärmetönung sowohl bei der Neutralisation wie bei der Übersättigung verschiedener Basen mit Schwefelsäure bestimmt; die ausführlichsten Versuche sind mit Natron gemacht worden und ergaben zunächst für die Neutralisation



Die Zahl  $313.8 = 2 \times 156.9 \text{ K}$  übertrifft bedeutend die Werte der meisten einbasischen Säuren, bleibt aber unter dem der Flusssäure.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsulfat ergab

|                          |                                        |      |                         |
|--------------------------|----------------------------------------|------|-------------------------|
|                          |                                        | ber. |                         |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | und $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ | gibt | $7.9\text{ K} - 7.9$    |
| "                        | " $\frac{1}{2}$                        | "    | $-12.6\text{ „} - 12.7$ |
| "                        | " 1                                    | "    | $-18.7\text{ „} - 18.3$ |
| "                        | " 2                                    | "    | $-23.5\text{ „} - 23.6$ |
| "                        | " 4                                    | "    | $-26.8\text{ „} - 27.5$ |

Die unter ber. verzeichneten Werte sind nach einer Interpolationsformel  $Q = -\frac{n}{n+0.8} \cdot 33\text{ K}$ , welche Thomsen aufgestellt hat, berechnet;  $n$  bezeichnet dabei die Molekeln Schwefelsäure auf eine Molekel neutrales Sulfat. Für  $n = \infty$  wird  $Q = 33\text{ K}$ , welches also die Grenze wäre, bis zu der die Wärmeabsorption bei sehr grossen Schwefelsäuremengen geht.

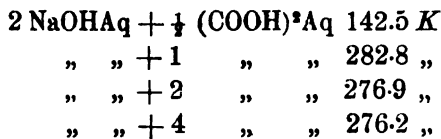
Ganz ähnlich verhält sich die Schwefelsäure zu anderen Basen; die Neutralisationswärme ist immer höher, als die entsprechende der Salzsäure, und das Neutralsalz wirkt auf die freie Säure unter Wärmeabsorption ein. Bei gleichen Molekeln der beiden fand Thomsen für die letztere Reaktion mit

|                 |        |                        |       |
|-----------------|--------|------------------------|-------|
| schwefels. Kali | 16.5 K | schwefels. Eisenoxydul | 9.0 K |
| " Natron        | 18.3 „ | " Zinkoxyd             | 8.8 „ |
| " Ammoniak      | 14.1 „ | " Kobaltoxydul         | 8.3 „ |
| " Magnesia      | 10.8 „ | " Nickeloxydul         | 7.9 „ |
| " Manganoxydul  | 9.0 „  | " Kupferoxyd           | 6.8 „ |

10. **Selensäure.** Die Untersuchung der Selensäure durch Thomsen ergab auch in thermischer Beziehung die vollständige Analogie derselben mit der Schwefelsäure. Die Neutralisationswärme mit Natron ist  $303.9\text{ K}$  (Schwefelsäure  $313.8\text{ K}$ ), und bei der Einwirkung einer zweiten Molekel Selensäure auf das Neutralsalz findet ein Wärmeverbrauch,  $-8.6\text{ K}$ , statt. Wechselnde Mengen der ersteren sind nicht in Anwendung gebracht worden, doch werden sich vermutlich die bei der Schwefelsäure gefundenen Verhältnisse wiederholen.

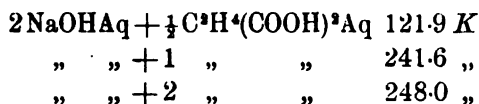
11. **Oxalsäure, Bernsteinsäure und deren Oxyderivate.** Zweibasische Säuren, deren saure Salze sich unter Wärmeverbrauch in wässriger Lösung bilden, giebt es ausser den beiden genannten nur wenige. Hier ist zunächst die Oxalsäure zu nennen, welche, in Mengen von  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 und 4 Mol. auf 2 Äq. Natron angewendet, folgende Wärmetönungen giebt





Das saure Salz bildet sich unter Verbrauch von 5.9, resp. 6.6 K, und zwar hat ein Überschuss von Oxalsäure nur wenig Einfluss. Die für die unter gleichen Erscheinungen stattfindende Bildung der sauren Sulfate häufig gegebene hypothetische Erklärung, dass zur Trennung der Säure vom Wasser Wärme verbraucht werde, passt hier nicht, weil die feste Oxalsäure sich unter ziemlich bedeutender Wärmeabsorption (—22.6 K) in Wasser löst, also bei ihrer Trennung von letzterem Wärme entwickelt wird.

Die der Oxalsäure homologe Bernsteinsäure, deren Säurecharakter nur wenig ausgeprägt ist, zeigt ein umgekehrtes Verhalten: ihr saures Salz bildet sich unter Wärmeentwicklung, denn die Reaktionswärme ist für



Unter Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl entsteht aus der Bernsteinsäure Äpfel- und Weinsäure, welche zunehmend stärkere Säuren sind. Bei der Äpfelsäure ist die Wirkung zwischen dem Neutralsalz und der freien Säure von keiner merklichen Wärmetönung begleitet, bei der Weinsäure findet dagegen wieder eine Wärmeabsorption statt. Thomsen fand für  $\frac{1}{2}$ , resp.  $\frac{2}{3}$  und 2 Mol. Säure auf zwei Äquivalente Natron

|                    | Äpfelsäure |                    | Weinsäure |
|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| $\frac{1}{2}$ Mol. | 133.8      | $\frac{2}{3}$ Mol. | 172.3     |
| 1 „                | 261.7      | 1 „                | 253.1     |
| 2 „                | 260.7      | 2 „                | 248.8     |

Die Neutralisationswärmen zeigen eine ähnliche Unregelmässigkeit, wie bei den gechlorten Essigsäuren, indem die Weinsäure zwischen Bernstein- und Äpfelsäure steht, statt Äpfelsäure zwischen den beiden anderen.

**12. Chromsäure.** Alle anderen von Thomsen untersuchten zweibasischen Säuren wirken auf ihre neutralen Salze unter Wärmeentwicklung. Zunächst sei die der Schwefel- und Selensäure in manchen Stücken analoge Chromsäure erwähnt. Sie giebt, in wechselnder Menge zu 2 Äq. Natron gesetzt

|                    |         |
|--------------------|---------|
| $\frac{1}{2}$ Mol. | 125.8 K |
| 1 „                | 247.2 „ |
| 2 „                | 262.7 „ |

Der Übergang des gelben Chromats in das rote Bichromat entwickelt also 15.5 K. Es ist wahrscheinlich, dass ein weiterer Zusatz von Säure keine Wirkung mehr hervorbringen wird, da im Gegensatz zu den sauren Sulfaten die Dichromate durch Wasser nicht zersetzt zu werden scheinen; ein Versuch ist leider nicht gemacht worden, obwohl er von Interesse wäre.

13. **Schweflige, selenige und phosphorige Säure.** Diese Säuren zeigen ein unter sich und mit der Chromsäure ähnliches Verhalten, indem die Lösungen ihrer sauren Salze unter Wärmeentwicklung entstehen. Doch werden sie von dieser vermutlich dadurch abweichen, dass auch über die zweite Molekel Säure hinaus ein fernerer Zusatz der letzteren eine thermische Wirkung hervorbringen wird; Versuche liegen darüber nicht vor. Thomsen fand für zwei Äquivalente Natron

|                    | schweflige S. | selenige S. |
|--------------------|---------------|-------------|
| $\frac{1}{2}$ Mol. | 146.6 K       | 137.4 K     |
| 1 „                | 289.7 „       | 270.2 „     |
| 2 „                | 317.4 „       | 295.4 „     |

Die Säuren des Selens haben beide eine etwas kleinere Wärmeentwicklung, als die des Schwefels.

Auch die phosphorige Säure zeigt ein ähnliches Verhalten und schliesst sich somit den beiden vorgenannten Säuren an, mit denen sie im Gegensatz zu den früher besprochenen zweibasischen Säuren die Eigenschaft teilt, sich nicht mit Lakmus titrieren zu lassen, d. h. alkalisch reagierende Neutralsalze zu geben. Gleichzeitig erweist sie sich als zweibasische Säure; das dritte Wasserstoffatom ist ebensowenig durch Metalle vertretbar, wie das zweite und dritte der unterphosphorigen Säure. Die Zahlen sind für 2 Äq. Natron

|                    |         |
|--------------------|---------|
| $\frac{2}{3}$ Mol. | 192.9 K |
| 1 „                | 284.5 „ |
| 2 „                | 296.6 „ |
| 4 „                | 297.1 „ |

14. **Schwache Säuren.** Eine andere Reihe von Erscheinungen zeigt sich bei den schwachen zweibasischen Säuren, deren Salze durch das Lösungswasser merklich zersetzt werden und daher stark alkalisch reagieren. Bei ihnen lässt sich eine Neutralisationswärme, welche der oben so ge-

nannten Grösse genau entspräche, überhaupt nicht beobachten, weil die Salzbildung in verdünnter wässriger Lösung nie vollständig ist; auch bleibt die Wärmeentwicklung bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Säure und Basis stets weit unter den sonst beobachteten Grössen.

Am meisten schliesst sich von den hier in Betracht kommenden Säuren die Kohlensäure den früheren an. Die Wärmeentwicklung steigt noch einigermaßen proportional der Säuremenge, bis äquivalente Mengen auf einander wirken, und setzt sich bei weiterem Zusatz von Säure nur langsam fort. Thomsen fand (bezogen auf wässrige Lösungen von Kohlensäure) für die Wirkung auf zwei Äquivalente Natron

|                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{CO}_2$ | 103.0 K |
| 1 „ „                            | 201.8 „ |
| 2 „ „                            | 220.3 „ |

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs weicht einigermaßen ab, indem sich in verdünnter wässriger Lösung fast nur das saure Salz oder Hydrosulfid bildet. Für die Reaktion  $2\text{NaOHAq} + \text{H}^2\text{SAq}$  fand Thomsen 78.0 K. Diese Wärme aber wird wesentlich durch die erste Hälfte des Natrons hervorgebracht, denn vermischt man eine Lösung von Natriumhydrosulfid mit Natron, so findet keine merkliche Wirkung statt, die Wärmetönung beträgt nur 0.6 K. In wässriger Lösung existiert also so gut wie ausschliesslich das Hydrosulfid. Thomsen hat daraus den Schluss gezogen, dass der Schwefelwasserstoff eine einbasische Säure sei, jedoch wohl mit Unrecht. Schon vor langer Zeit hat H. Rose<sup>1)</sup> gezeigt, dass die Sulfide der Alkalien und namentlich der Erdalkalien nur in konzentrierter Lösung existieren, aus denen man sie, wie bekannt, auch krystallisiert erhalten kann, dass sie aber durch Wasser zerlegt werden, indem entsprechend der Zunahme des Lösungswassers immer grössere Mengen des Sulfids sich in Hydroxyd und Hydrosulfid umwandeln:  $\text{Na}^2\text{S} + \text{H}^2\text{O} = \text{NaSH} + \text{NaOH}$ . Da Thomsen nur mit sehr verdünnten Lösungen arbeitete, entstand bei seinen Versuchen nur Hydrosulfid.

Thomsen rechnet auch Borsäure und arsenige Säure zu den zweibasischen, obwohl ihr Verhalten wohl ebensogut den halbierten Formeln entspricht. Was die Borsäure anlangt, so fand Thomsen folgende Zahlen, berechnet für zwei Äquivalente Natron:

<sup>1)</sup> Pogg. 55, 451. 1842.

|                             |         |                             |         |
|-----------------------------|---------|-----------------------------|---------|
| $\frac{1}{3}$ Mol. $B^2O^3$ | 68.8 K  | $\frac{1}{3}$ Mol. $B^2O^3$ | 214.0 K |
| $\frac{2}{3}$ „ „           | 136.4 „ | 2 „ „                       | 222.0 „ |
| 1 „ „                       | 200.2 „ | 4 „ „                       | 256.2 „ |
| $\frac{4}{3}$ „ „           | 206.1 „ | 6 „ „                       | 271.4 „ |

Von 1  $B^2O^3$  ab verlangsamt sich die Wärmeentwicklung deutlich, so dass in verdünnter Lösung hauptsächlich ein Salz existiert, welches gleiche Atome Natrium und Bor enthält. Ob es das Salz einer Borsäure  $HO \cdot BO$  oder  $H^2B^2O^4$  ist, lässt sich aus den thermochemischen Versuchen nicht entscheiden, da die weiterhin stattfindende Wärmeentwicklung ebensogut von einer fortschreitenden Bildung des durch Wasser teilweise zersetzten Salzes  $NaOBO$  herrühren kann, wie von der Entstehung eines sauren Borats  $NaHB^2O^4$ .

Von Berthelot<sup>1)</sup> sind ähnliche Messungen mit übereinstimmenden Ergebnissen ausgeführt worden.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigt die arsenige Säure, deren Anhydrid dem der Borsäure entsprechend zusammengesetzt ist. Zwei Äquivalente Natron geben mit

|                              |        |                  |         |
|------------------------------|--------|------------------|---------|
| $\frac{1}{3}$ Mol. $As^2O^3$ | 52.0 K | 1 Mol. $As^2O^3$ | 127.8 K |
| $\frac{1}{2}$ „ „            | 75.4 „ | 2 „ „            | 146.0 K |

Auch hier ist der grösste Teil der auftretenden Wärme bei gleichen Atomen Natrium und Arsen entwickelt, und die Verdoppelung der Säuremenge wirkt nur wenig mehr. Die oben gemachten Bemerkungen gelten auch hier.

Während auch bei den schwächsten der bis jetzt besprochenen Säuren wenigstens eine schnelle Richtungsänderung der Neutralisationskurve bei äquivalenten Verhältnissen zu beobachten war, verschwindet auch dieses Kennzeichen einer nach festen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindung bei der Kieselsäure. Hier nimmt die Wärmeentwicklung mit steigender Säuremenge erst rasch, dann immer langsamer zu, ohne selbst bei  $6SiO^2$  auf  $2NaOH$  ein absehbares Maximum zu erreichen. Thomsen fand

|          |                          |         |         |
|----------|--------------------------|---------|---------|
|          |                          |         | ber.    |
| 2 NaOHAq | + $\frac{1}{2} H^2SiO^3$ | 27.1 K  | 28.1 K  |
| „ „      | + 1 „                    | 52.3 „  | 50.9 „  |
| „ „      | + $\frac{2}{3}$ „        | 70.1 „  | 69.7 „  |
| „ „      | + 2 „                    | 86.3 „  | 85.6 „  |
| „ „      | + 3 „                    | 106.6 „ | 110.7 „ |
| „ „      | + 4 „                    | 129.7 „ | 129.7 „ |
| „ „      | + 6 „                    | 159.1 „ | 156.8 „ |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 463. 1873.

Der Verlauf der Werte ähnelt sehr dem, welcher bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf neutrale Sulfate beobachtet worden ist. Thomsen hat versucht, ihn durch eine ähnliche hyperbolische Formel

darzustellen; er fand  $Q = \frac{n}{n + 4.26} \cdot 268.2 K$ , wo  $n$  die Zahl der Mo-

lekeln  $\text{SiO}_2$  auf zwei Mol. Natron bedeutet. In der Tabelle sind die entsprechenden Zahlen unter ber. mitgeteilt; sie stimmen meist recht gut mit den Beobachtungen. Es ist bemerkenswert, dass der für  $n = \infty$  erreichte Wert  $268.2 K$  den von starken zweibasischen Säuren entwickelten Neutralisationswärmen ziemlich nahe kommt.

15. **Phosphor- und Arsensäure.** Diese beiden in so vielen Beziehungen sehr ähnlichen Säuren verhalten sich auch thermisch ganz übereinstimmend, wie aus den folgenden, von Thomsen bestimmten Zahlen hervorgeht, welche die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von drei Äquivalenten Natron mit wechselnden Mengen der Säure angeben

|                                     |         |                                      |         |
|-------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|
| $\frac{1}{2} \text{H}^3\text{PO}^4$ | 176.4 K | $\frac{1}{2} \text{H}^3\text{AsO}^4$ | 187.0 K |
| 1 „                                 | 340.3 „ | 1 „                                  | 359.2 „ |
| $\frac{3}{2}$ „                     | 406.2 „ | $\frac{3}{2}$ „                      | 413.7 „ |
| 3 „                                 | 444.9 „ | 3 „                                  | 449.8 „ |
| 6 „                                 | 439.7 „ | 6 „                                  | 441.7 „ |

Die Wärmeentwicklung wächst nicht ganz proportional der Säuremenge zwischen  $\frac{1}{2}$  und 1 Mol. der Säure, indem die erste Hälfte derselben entschieden mehr Wärme giebt, als die andere. Bei weiterem Zusatz der Säure steigt sie noch langsam an, bis sie 3 Mol. erreicht hat, der Bildung des Mononatriumphosphats, resp. -arseniats,  $\text{NaH}^2\text{PO}^4$  und  $\text{NaH}^2\text{AsO}^4$ , entsprechend; ein weiterer Zusatz veranlasst eine deutliche Wärmeabsorption.

Weitere Studien über die Neutralisationsverhältnisse der Phosphorsäure sind von Berthelot und Luginin<sup>1)</sup> gemacht worden. Im wesentlichen werden Thomsens Resultate bestätigt. An neuem wird das eigentümliche Verhalten des Ammoniaks gegen Phosphorsäure hinzugefügt. In zwei verschiedenen Reihen wurden folgende Werte erhalten:

|                                                                     | a     | b     |
|---------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| $\text{H}^3\text{PO}^4\text{Aq} + \frac{1}{2} \text{NH}^3\text{Aq}$ | 67.1  | —     |
| „ „ 1 „ „                                                           | 134.6 | 138.4 |
| „ „ $1\frac{1}{2}$ „ „                                              | 203.2 | —     |
| „ „ 2 „ „                                                           | 263.2 | 231.4 |
| „ „ 3 „ „                                                           | 331.7 | 233.3 |
| „ „ 6 „ „                                                           | 331   | —     |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 23. 1876.

Während unter a ein Gang zu erkennen ist, der dem Verhalten des Natrons ähnlich ist, bleibt unter b die Salzbildung bei 2 Äquivalenten Ammoniak stehen, ohne durch einen weiteren Zusatz desselben fortzuschreiten. Die Autoren stellen fest, dass das Triammoniumphosphat sich nicht unter allen Umständen bildet, und, wenn es entstanden ist, sich sehr bald wieder zersetzt.

16. Citronensäure und Akonitsäure. Im Gegensatz zu den beiden eben besprochenen dreibasischen Säuren, welche alkalisch reagierende Normalisalze bilden und sich mit Lakmus daher nicht titrieren lassen, bilden Citronen- und Akonitsäure neutrale Normalisalze. Auch die thermischen Erscheinungen sind entsprechend verschieden, wie die folgenden Zahlen zeigen, die auf 3 Äq. Natron bezogen sind.

|                    | Akonits. | Citronens. |
|--------------------|----------|------------|
| $\frac{1}{3}$ Mol. | 200.5    | 208.6      |
| 1 „                | 391.1    | 389.8      |
| $\frac{2}{3}$ „    | 386.7    | 381.7      |
| 3 „                | 385.4    | 380.2      |

Die Umkehr des Zeichens der Wärmetönung erfolgt hier schon, so

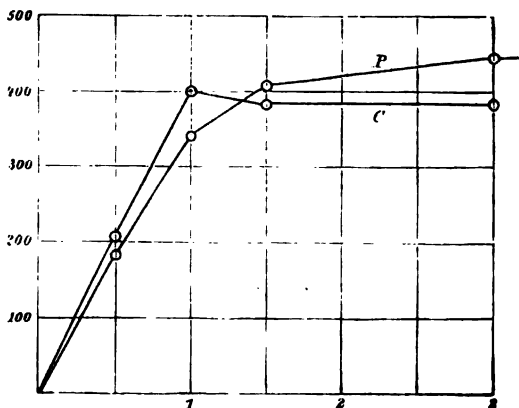


Fig. 1.

wie sich das normale Salz gebildet hat, auf eine Molekel Säure gegen drei Natron; während es bei Phosphor- und Arsensäure der dreifachen Säuremenge bedurfte. Sehr deutlich wird dieser Unterschied an der graphischen Darstellung Fig. 1, in welcher die Kurve P der Phosphor-, C der Citronensäure gehört.

#### 17. Pyrophosphorsäure.

Thomsen erhielt für die Neutralisation von vier Äquivalenten Natron mit wechselnden Mengen Pyrophosphorsäure

|                    |             |       |
|--------------------|-------------|-------|
| $\frac{1}{4}$ Mol. | $H_4P_2O_7$ | 363 K |
| 1 „                | „ „         | 527 „ |
| 2 „                | „ „         | 573 „ |
| 4 „                | „ „         | 575 „ |

Die Wärmeentwicklung wächst annähernd proportional der Natronmenge, bis die Säuremenge eine Molekel beträgt; auf Zusatz einer wei-

teren Molekel Säure erfolgt eine weitere Wärmeentwicklung, die sich durch noch mehr Säure nicht ändert. Das Verhalten dieser vierbasischen Säure ist somit ganz ähnlich dem der zweiten Gruppe der zweibasischen. Indessen wäre es doch möglich, dass bei weiterer Vermehrung der Säuremenge eine Wärmeabsorption eintritt; Versuche darüber liegen bisher nicht vor.

**18. Überjodsäure.** Die mehrwertige Natur des Jodatoms macht sich in deutlichster Weise bei der Überjodsäure geltend. Dieselbe hat im freien Zustande die Zusammensetzung  $\text{H}^5\text{JO}^6$  und lässt sich als ein Derivat des siebenwertigen Jods  $(\text{HO})^5\text{JO}$  auffassen. Nach dieser Formel wäre sie eine fünfbasische Säure. Die Vertretung der fünf Wasserstoffatome erfolgt indessen mit verschiedener Leichtigkeit; in verdünnter wässriger Lösung insbesondere entstehen vorherrschend Salze, in denen zwei oder drei Atome Wasserstoff vertreten sind. In fester Form sind nicht nur Salze bekannt, welche sich von der Molekel  $(\text{HO})^5\text{JO}$  ableiten, sondern auch Derivate der Anhydride  $(\text{HO})^3\text{JO}^2$  und  $\text{HOJO}^2$ ; die letzteren sind isomorph mit den Perchloraten  $\text{MeOClO}^3$ . Endlich scheinen ähnlich wie bei der Pyrophosphorsäure auch mehrere Molekeln Überjodsäure unter Wasserverlust zu kondensierten Säuren zusammenzutreten, z. B.  $(\text{HO})^3\text{J}^2\text{O}^3$ , von denen wiederum verschiedene Anhydride abstammen. Ob die aus solchen Salzen freigemachte Säure von der gewöhnlichen Überjodsäure verschieden ist, scheint noch nicht erforscht zu sein.

Für die Reaktion zwischen Kali und Überjodsäure in verdünnter wässriger Lösung fand Thomsen, bezogen auf fünf Äquivalente Basis:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 1 Mol. $\text{H}^5\text{JO}^6$ | 321 K |
| $\frac{2}{3}$ „ „              | 496 „ |
| 2 „ „                          | 565 „ |
| $\frac{4}{3}$ „ „              | 665 „ |
| $1\frac{1}{3}$ „ „             | 551 „ |
| 5 „ „                          | 258 „ |

Die Wärmeentwicklung nimmt zu, bis 2 KOH auf ein  $\text{H}^5\text{JO}^6$  zugegen sind, und alsdann erfolgt eine ungewöhnlich grosse Verminderung derselben. Bei der Einwirkung von  $2\frac{1}{3}$   $\text{H}^5\text{JO}^6$  auf eine Lösung, die aus ebensoviel Überjodsäure und 5 KOH besteht, findet eine Wärmeabsorption von nicht weniger als 307 K statt, und nach einigen Augenblicken beginnt das Salz  $\text{KJO}^4$  zu krystallisieren.

**19. Theoretisches.** Wirkung der Säuren auf ihre Neutralsalze. Die Entscheidung, ob eine Säure ein- oder mehrbasisch ist, macht keine Schwierigkeit, wenn man die Molekulargrösse derselben, oder die ihrer

Salze kennt, indem die Zahl der Äquivalente Natron, welche mit einem Molekulargewicht der Säure eine thermische Reaktion geben, die Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome misst. So ist es keinem Zweifel unterworfen, dass die unterphosphorige Säure ein-, und die phosphorige Säure zweibasisch ist, denn im ersten Falle ist die Wärmeentwicklung auf ein, im zweiten Falle auf zwei Äquivalente Natron beschränkt. Soll man aber aus dem thermochemischen Verhalten allein auf die Basizität schliessen, so ist die Entscheidung weniger leicht. Zunächst scheint in der Verschiedenheit der Neutralisationswärmen der verschiedenen Äquivalente ein Hilfsmittel der Unterscheidung zu liegen, welches man dazu benutzen kann, indem einbasische Säuren solche Verschiedenheiten natürlich nicht aufweisen können. Indessen ist die Sache doch ein wenig verwickelter, als sie auf den ersten Blick erscheint.

Neutralisiert man die Lösung einer zweibasischen Säure zur Hälfte, so erhält man eine Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung, wie wenn man eine Lösung des neutralen Salzes mit einer entsprechenden Menge einer freien Säure vermischt. Besteht ein Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen der beiden Äquivalente, so muss derselbe bei der zweiten Operation zu Tage treten, indem durch den Zusatz der freien Säure die Sättigung des zweiten Äquivalents im Neutralsalz aufgehoben und in eine Sättigung des ersten verwandelt wird, wie unmittelbar aus dem Reaktionsschema hervorgeht:



welches die Bildung des sauren Salzes aus Neutralsalz und freier Säure vergegenwärtigt. Wir müssten also schliessen: mehrbasische Säuren sind solche, bei welchen die freie Säure unter (positiver oder negativer) Wärmetönung auf das Neutralsalz einwirkt.

Ein solches Hilfsmittel wäre von grossem Wert, da es unabhängig von allen Molekularbetrachtungen eine Bestimmung der Basizität der Säuren ermöglichte. Nun verhalten sich allerdings die S. 184 genannten einbasischen Säuren der Voraussetzung gemäss, indem ihre Neutralsalze mit den freien Säuren keine Wirkung zeigen; ebenso verhalten sich die S. 188, § 8 verzeichneten zweibasischen Säuren der Voraussetzung gemäss, indem sie auf ihre Neutralsalze unter Wärmetönung einwirken, und zwar unter positiver, wenn das erste Äquivalent eine grössere Neutralisationswärme hat, als das zweite, und unter negativer, wenn das umgekehrte der Fall ist, und zwar beträgt diese Wärmetönung so viel, als der Unterschied beider Neutralisationswärmen.



Wir hätten demnach folgende Schemata: Tragen wir die Anzahl Äquivalente Säure, die wir zu einem Äquivalent Natron setzen, als Abscissen, und die zugehörigen gesamten Wärmeentwicklungen als Ordinaten in ein Koordinatensystem, so geben die einbasischen Säuren ein Bild, wie Fig. 2, und die mehrbasischen eines wie Fig. 3 oder 4, indem die einbasischen Säuren bis zu einem Äquivalent eine der Säuremenge proportionale Wirkung, und darüber hinaus eine von der Säuremenge unabhängige konstante Wirkung geben, während die mehrbasischen Säuren sich zwar bis zum Neutralisationspunkt wie die einbasischen verhalten, darüber hinaus aber ein Absteigen oder weiteres Ansteigen der Wärmeentwicklung erkennen lassen.

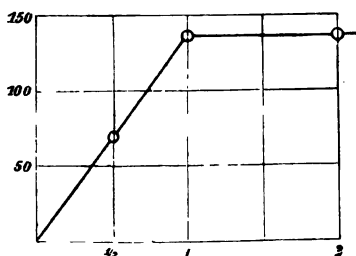


Fig. 2.

**20. Ausnahmen.** Leider sind die im vorigen Paragraphen gegebenen Schemata nicht allgemein gültig, und zwar sind bei den ein- wie zweibasischen Säuren

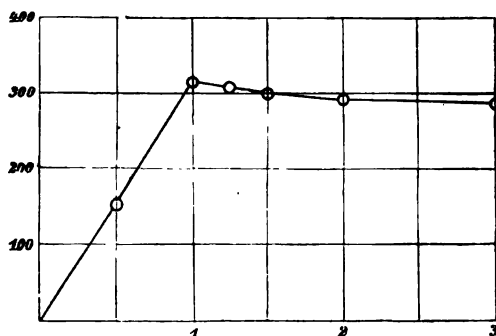


Fig. 3.

Erscheinungen vorhanden, welche erkennen lassen, dass ausser den in Betracht gezogenen Umständen noch ein oder mehrere andere wirksam sind.

Zunächst gehorchen nicht alle einbasischen Säuren dem ersten Schema, denn es giebt einbasische Säuren, welche mit ihren Neutralsalzen eine merkliche Wärmetönung ergeben. Hierher gehört insbesondere die Flusssäure. Die Neutralisationswärme derselben ist für ein Äquivalent Natron 163 K, und die

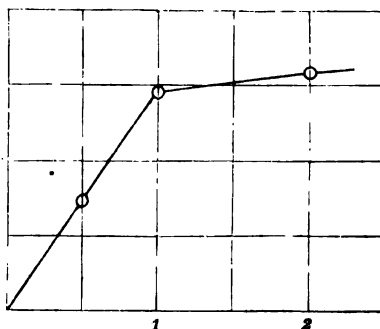
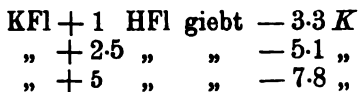


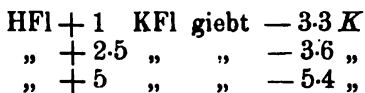
Fig. 4.

Lösung des Neutralsalzes giebt, mit einem weiteren Äquivalent Säure vermischt, eine merkliche Wärmeabsorption zu erkennen.

Den zahlreichen Versuchen von Guntz<sup>1)</sup> entnehme ich folgende Zahlen



Ebenso nimmt die Wärmeabsorption, allerdings in geringerem Masse, zu, wenn man zu einer gegebenen Menge Flusssäure wachsende Mengen Fluorkaliumlösung setzt. Guntz fand



Die Flusssäure ist nicht die einzige einbasische Säure, welche diese Eigentümlichkeit besitzt. Unterphosphorige Säure gibt mit Natron eine Neutralisationswärme von 151.6 K; ein Zusatz von einem Äquivalent freier Säure veranlasst eine Wärmeabsorption von  $-2.2 \text{ K}$ . Mit grösseren Überschüssen von Säure sind keine Versuche angestellt worden.

Eine weitere Ausnahme bilden die S. 188, § 7 erwähnten zweibasischen Säuren, welche auf ihre Neutralsalze keine thermische Wirkung ausüben, welche sich also nach dem Schema der einbasischen Säuren verhalten.

Endlich aber ist aus der bisher innegehaltenen Betrachtung zu entnehmen, dass, wenn ein Äquivalent freier zweibasischer Säure auf ein Äquivalent Neutralsalz eingewirkt hat, und lauter saures Salz nach dem S. 198 gegebenen Schema entstanden ist, alsdann für eine weitere Wirkung der Säure kein Raum bleiben dürfte. Im Gegensatz zu dieser Schlussfolgerung stehen die von Thomsen an einer typischen zweibasischen Säure, der Schwefelsäure, beobachteten Erscheinungen. Für die Reaktion  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt er folgende Wärmetönungen.

| n             | Wärmetönung |
|---------------|-------------|
| $\frac{1}{4}$ | — 7.9 K     |
| $\frac{1}{2}$ | — 12.6 "    |
| 1             | — 18.7 "    |
| 2             | — 23.5 "    |
| 4             | — 26.8 "    |

Statt dass also die Wirkung, wie zu erwarten gewesen wäre, bei  $n = 1$ , wo die Bildung des sauren Salzes beendigt ist, plötzlich aufhört, setzt sie sich auch noch weiter, wenn auch in verzögerter Weise, fort. Wir schliessen aus diesem und dem früheren, dass ausser der Bildung des sauren Salzea noch ein zweiter Umstand die Wärmetönungen bei der

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 5. 1884.

Wechselwirkung zwischen den freien Säuren und ihren Neutralsalzen bedingt, und zwar ein Umstand, welcher sowohl bei ein- wie bei mehr-basischen Säuren vorhanden sein kann, welcher aber auch bei beiden abwesend sein kann, wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht.

21. Die Dissociation der Säuren. Um diesen Umstand zu finden, knüpfen wir wieder an die Erörterungen des § 2, S. 181 an. Es hatte sich dort ergeben, dass dem Hessschen Gesetz gemäss die individuelle Beschaffenheit der bei der Neutralisation gebildeten Salze keinen Einfluss auf die Neutralisationswärme in verdünnter Lösung ausübt, und dass diese sich aus den Änderungen der Säure, denen der Basis und aus einer Konstanten zusammensetzt. Es folgte daraus, dass die Bestandteile oder Ionen der Salze voneinander unabhängig in der Lösung bestehen. Der Schluss steht in völligem Einklange mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung von Salzen in wässriger Lösung, (I, 779 ff.), aus welchen gleichfalls hervorging, dass statt der ganzen Salz-molekeln Teile derselben, d. h. ihre Ionen, sich in wässrigen Lösungen befinden.

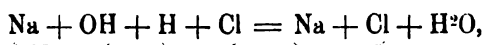
Die dort erhaltenen Zahlen führten im allgemeinen zu dem Ergebnis, dass in einigermassen verdünnten Lösungen (ein Gramm-Molekulargewicht in 2 bis 10 Litern) die Salze fast ohne Ausnahme in annähernd gleichem Masse und zwar ziemlich vollständig in ihre Ionen zerfallen sind.

Ganz anders verhalten sich die Säurelösungen. Während Essigsäure und Buttersäure (I, 751) sich wie indifferente organische Verbindungen mit normaler molekularer Erniedrigung verhalten, nimmt die Erniedrigung bei anderen Säuren zu und steigt bei den Halogenwasserstoffsäuren auf den doppelten Wert. Raoult hat unter anderen folgende Zahlen beobachtet:

|                  |      |                 |      |
|------------------|------|-----------------|------|
| Essigsäure       | 19.0 | Bromwasserstoff | 39.6 |
| Milchsäure       | 19.2 | Salpetersäure   | 35.8 |
| Weinsäure        | 19.5 | Überchlorsäure  | 38.7 |
| Oxalsäure        | 22.9 | Schwefelsäure   | 38.2 |
| Chlorwasserstoff | 39.1 |                 |      |

Wir müssen demnach schliessen, dass die Dissociation der Säuren weit davon entfernt ist, so regelmässig wie die der Salze zu sein; sie geht im Gegenteile von Werten, die wenig von Null verschieden sind, wie bei der Essigsäure, bis zu Werten, welche wie bei Chlor- und Bromwasserstoff sowie Salpetersäure einer wesentlich vollständigen Dissociation entsprechen. Machen wir hiervon die Anwendung auf den Vorgang der Salzbildung, so kommen wir zu folgenden Schlüssen.

Bei der Wechselwirkung einer praktisch vollständig dissociierten Säure, wie Chlorwasserstoffsäure mit Natron (welches, wie aus seiner molekularen Gefrierpunktserniedrigung 36.2 hervorgeht, sich gleichfalls im Zustande nahezu vollständiger Dissociation befindet), haben wir folgende Reaktionsgleichung:



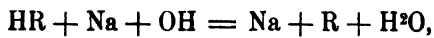
wo die Ionen der fraglichen Stoffe einzeln hingeschrieben, zur Veranschaulichung die ursprünglich oder später in einer und derselben Lösung befindlichen aber durch eine Klammer zusammengefasst sind. Wie man sieht, erleiden die beiden Ionen Na und Cl überhaupt keine Zustandsänderung bei der Reaktion, die einzige Zustandsänderung, welche stattfindet, ist der Übergang der Ionen OH und H in Wasser, welches, wie später nachgewiesen werden wird, als nicht dissociert anzusehen ist. Wir müssen daraus schliessen, dass die Ionen Na und Cl durch beliebige andere Ionen ersetzt werden können, ohne dass an der Wärmetönung, welche ja von ihnen unabhängig ist, sich etwas ändert, vorausgesetzt nur, dass die entsprechenden Säuren und Basen genügend dissociiert sind.

In der That sehen wir, dass die in der letzten Tabelle mit doppelter Molekularerniedrigung von rund 38 verzeichneten Säuren alle auch auf S. 184 als solche angeführt sind, welche nahezu gleiche Neutralisationswärmen von rund 137 *K* geben, unabhängig zunächst von der Natur der Säure, und, wie wir später sehen werden, von der Natur der Base, wenn diese nur zu den stark dissociierten gehört. Die merkwürdige Thatsache der Gleichheit der Neutralisationswärme, welche für ihre früheren Beobachter ein unaufgeklärtes Rätsel war, erweist sich somit vom Standpunkte der Dissociationstheorie als notwendig.

Die Grösse 137 *K*, welche bisher als Neutralisationswärme bezeichnet worden ist, erhält durch diese Betrachtung eine ganz bestimmte Bedeutung; sie ist nichts, als die Bildungswärme des Wassers aus den Ionen Hydroxyl und Wasserstoff. Durch eine eingehende Untersuchung der obwaltenden Verhältnisse hat S. Arrhenius<sup>1)</sup> gezeigt, dass der genaue Wert dieser Bildungswärme auf 135.2 *K* zu setzen ist, doch kann auf die Einzelheiten der Rechnung hier nicht eingegangen werden.

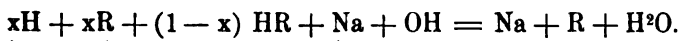
**22. Betrachtung weiterer Fälle.** Ist die Säure, welche wir neutralisieren, gar nicht dissociert, so gestaltet sich die Reaktionsgleichung wie folgt:

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 107. 1889.



und die zugehörige Wärmetönung besteht aus zwei Gliedern, der Trennung von HR in die Ionen und der Bildung des Wassers entsprechend. Alsdann wird die Neutralisationswärme den Wert  $N = 135.2 + d_a$  haben, wobei  $d_a$  die Wärmetönung beim Zerfall der Säure HR in ihre Ionen darstellt. Je nachdem hierbei Wärme verbraucht oder entwickelt wird, stellt sich N grösser oder kleiner als  $135.2 K$  heraus.

Ist endlich die Säure nur zu einem Bruchteil dissociiert, welches der allgemeinste Fall ist, so gilt die Reaktionsgleichung



Die zugehörige Neutralisationswärme hat offenbar den Wert

$$N = 135.2 + (1-x)d_a,$$

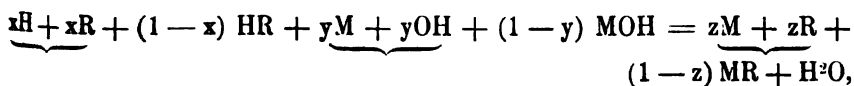
indem zur Bildungswärme des Wassers,  $135.2 K$ , noch der Bruchteil  $(1-x)$  der Dissociationswärme  $d_a$ , dem nicht dissociierten Anteil der Säure entsprechend, gefügt werden muss.

Ganz ähnliche Betrachtungen gelten für die Basen. Nennen wir  $d_b$  die Dissociationswärme einer beliebigen Basis, so wird die Neutralisation einer solchen mit einer beliebigen Säure die Neutralisationswärme ergeben

$$N = 135.2 + (1-x)d_a + (1-y)d_b,$$

wo  $y$  der dissociierte Anteil der Base ist. Vergleichen wir dies Ergebnis mit dem aus dem Gesetz der Thermoneutralität abgeleiteten, so finden wir Übereinstimmung, indem  $\varphi(a) = (1-x)d_a$ ,  $\psi(b) = (1-y)d_b$  und  $c = 135.2 K$  zu setzen ist.

Wir sehen somit auch das Gesetz der Thermoneutralität als eine notwendige Folge der Dissociationstheorie und der empirischen Tatsache, dass der Dissociationszustand der analogen Neutralsalze meist der gleiche (fast vollständiger Dissociation) ist, erscheinen. Auch lässt sich voraussehen, dass in den Fällen, wo die letzte Voraussetzung nicht zutrifft, auch das Gesetz von der Thermoneutralität nicht gelten wird. Denn nehmen wir noch auf den Dissociationszustand  $z$  des Neutralsalzes Rücksicht, so lautet die Reaktionsgleichung, wenn M ein beliebiges Metall ist



und die Neutralisationswärme hat den Wert

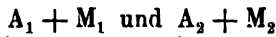
$$N = 135.2 + (1-x)d_a + (1-y)d_b - (1-z)d_c,$$

wo  $d_c$  die Dissociationswärme des Salzes,  $-d'_c$  somit die Bildungswärme der Salzmolekeln aus den Ionen ist. Die Reaktionswärme ist dann von der Gestalt

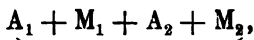
$$N = c + \varphi(a) + \psi(b) - \chi(a, b),$$

wo  $\chi(a, b) = (1 - z) d_c$  ist. Es ist früher (S. 182) gezeigt worden, dass  $\chi(a, b) = 0$  sein muss, wenn das Gesetz von der Thermoneutralität erfüllt sein soll. Hat umgekehrt  $\chi(a, b)$  einen endlichen Wert, der mit  $a$  und  $b$  wechselt, so kann das Gesetz nicht erfüllt sein. Wir werden später, insbesondere bei den Kadmium- und Quecksilbersalzen, solche Fälle kennen lernen; die entsprechenden Salze zeichnen sich dann, wie erwartet werden muss, durch verhältnismässig kleine molekulare Erniedrigungen des Gefrierpunktes und Dampfdruckes aus.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Gesetz der Thermoneutralität nicht daher rührt, dass bei der Doppelzersetzung für die „Trennung“ der Bestandteile des einen Salzpaares genau so viel Wärme verbraucht wird, als bei der „Bildung“ des anderen Paares frei wird, wie dies von Favre und Silbermann gedeutet worden ist. Sondern es geschieht bei völlig dissociierten Salzen überhaupt nichts. Denn wir haben, wenn wir von den Salzen  $M_1A_1$  und  $M_2A_2$  ausgehen, vor dem Vermischen die Ionen



und nach dem Vermischen



wobei an dem Zustande derselben gar nichts geändert wird. Es zeigt sich dieses Ausbleiben jeder Wechselwirkung nicht nur an dem Mangel einer Energieänderung, sondern auch die anderen Eigenschaften der neutralen Salzlösungen werden beim Vermischen derselben nicht geändert, so lange genügend vollständige Dissociation bestehen bleibt.

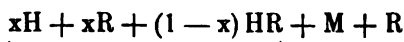
**23. Wirkung des Neutralsalzes auf die freie Säure.** Wir gehen wieder von der Betrachtung einer vollständig dissociierten einbasischen Säure aus. Wird diese mit einem in gleichem Zustande befindlichen Neutralsalz zusammengebracht, so haben wir



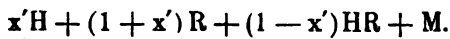
Es ist somit keinerlei Änderung im Zustande der beteiligten Stoffe eingetreten, ebensowenig wie im Falle der Vermischung zweier dissociierter

Neutralsalze. Daher ist auch keine Änderung der Eigenschaften, insbesondere keine des Energieinhaltes zu erwarten, und es erfolgt, wie die Erfahrung lehrt, keine Wärmetönung.

Anders werden die Verhältnisse, wenn die Säure teilweise dissoziiert ist. Wir haben dann vor der Mischung



und nach der Mischung



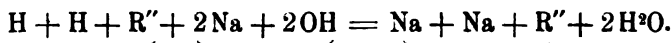
Nun kann nach den später zu besprechenden Gesetzen des chemischen Gleichgewichts nach der Vermischung, wo sich durch das Neutralsalz die Zahl der R-Ionen vermehrt hat, Gleichgewicht bei unverändertem Werte von  $x$  nicht bestehen, sondern es wird im allgemeinen die Dissociation zurückgehen, und  $x'$  muss kleiner als  $x$  sein. Dadurch muss aber eine Wärmetönung im Betrage von  $-(x - x')d_a$  entstehen, und obwohl die einbasische Säure kein saures Salz zu bilden vermag, muss sie doch mit dem Neutralsalz unter Wärmetönung reagieren. Und zwar muss der Sinn der Wärmetönung folgender sein. Ist die Neutralisationswärme der Säure mit Natron grösser als  $135.2 K$ , und ihre Dissociationswärme somit positiv, so muss, da beim Zumischen des Neutralsalzes ein Rückgang der Dissociation eintritt, die entsprechende Wärmetönung negativ sein; bei einer Neutralisationswärme unter  $135.2 K$  gilt das Umgekehrte. Die vorher angeführten Beispiele zeigen sich als zum ersten Falle gehörig; sowohl Flusssäure wie unterphosphorige Säure haben eine Wärmetönung, die grösser als  $135.2 K$  ist, und beide reagieren mit ihren Neutralsalzen unter Wärmeabsorption.

Diese Reaktion zwischen der einbasischen Säure und ihrem Neutralsalz ist, wie erwähnt, ein Fall der chemischen Massenwirkung. Im Charakter dieser später eingehend zu behandelnden Erscheinung liegt es, dass die Wirkung nicht bei irgend welchen bestimmten Verhältnissen sich sprungweise ändert, sondern mit wachsender Menge des einen wie des anderen reagierenden Stoffes stetig fortschreitet. Darum wird auch die Wärmetönung bei dieser Art Wirkung nicht wie die von den Neutralisationsvorgängen herrührende sprungweise, sondern stetige Änderungen bei stetigen Änderungen der Menge der Säure oder des Neutralsalzes, und bei zunehmenden Mengen der einen oder des anderen eine immer kleiner werdende Zunahme zeigen, wie dies auch die Erfahrung ergeben hat.

Ist in der obigen Gleichung  $x$  sehr klein, so ist es umsomehr die

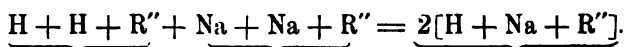
Differenz  $x - x'$ . Alsdann ist der Anteil der Säure, welcher aus dem dissociierten Zustande durch den Zusatz des Neutralsalzes in den nicht dissociierten übergeht, nur ein geringfügiger Bruchteil der vorhandenen Menge, und die zugehörige Wärmetönung versteckt sich hinter den unvermeidlichen Versuchsfehlern. In diesem Falle findet also ebensowenig eine messbare Wärmetönung bei der Wechselwirkung zwischen Neutralsalz und freier Säure statt, wie im Falle vollständiger Dissociation. Ein Beispiel dafür ist Monochloressigsäure, deren Neutralisationswärme (143 K) um 8 K höher ist, als der Normalwert 135 K, die aber dennoch unter der Einwirkung ihres Neutralsalzes keine messbare Wärmetönung zeigt.

24. **Grenzfälle zweibasischer Säuren.** Haben wir eine vollständig dissociierte zweibasische Säure, so entsteht folgendes Schema für den Neutralisationsvorgang



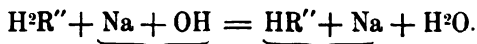
Es erfolgt also wiederum nichts, als die Bildung von zwei Molekeln Wasser, und die Neutralisationswärme muss  $2 \times 135.2 = 270.4$  K sein. Sehr angenähert ist dies für Unterschwefelsäure und Platinchlorwasserstoffsäure der Fall.

Vermischen wir das Neutralsalz mit freier Säure, so gilt



Es ändert sich also hierbei weder die Zahl noch der Zustand der Ionen, und ist somit kein Grund für irgend eine Wärmetönung vorhanden. Der Fall entspricht vollkommen dem der starken einbasischen Säuren, und die Erfahrung zeigt, dass in der That beide Arten Säuren durch ihre Wärmetönungen beim Neutralisationsvorgang nicht zu unterscheiden sind (S. 188).

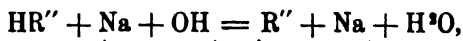
Den anderen Grenzfall haben wir, wenn wir die Dissociation der freien Säure vernachlässigen können. Die stufenweise Neutralisation erfolgt dann zunächst nach dem Schema



Die Neutralisationswärme besteht aus der Bildungswärme des Wassers 135.2 K, sowie der Dissociationswärme  $d_1$  des ersten Wasserstoffatoms, oder der Wärmetönung für die Reaktion  $H^2R'' = H + HR'$ .

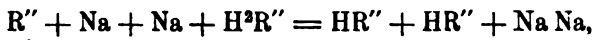
Setzen wir ein zweites Äquivalent Basis zu, so haben wir unter Weglassung des Unwesentlichen





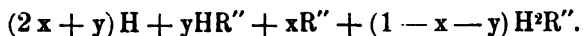
und die Wärmetönung ist  $135.2 K + d_2$ , wo  $d_2$  die Dissociationswärme des zweiten Wasserstoffatoms darstellt. Im allgemeinen wird  $d_1$  und  $d_2$  verschieden sein, und die beiden Äquivalente haben verschiedene Neutralisationswärme.

Vermischen wir endlich freie Säure und neutrales Salz, so haben wir

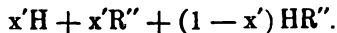


wobei wir die im allgemeinen gerechtfertigte Voraussetzung machen, dass der Zustand  $2\text{HR}''$  sehr viel stabiler ist, als der Zustand  $\text{R}'' + \text{H}^2\text{R}''$ , und dass daher, wenn es möglich ist, stets der erstere aufgesucht wird. Der Übergang besteht also darin, dass dem  $\text{H}^2\text{R}''$  das erste Wasserstoffatom entzogen wird, um mit  $\text{R}''$  sich zu verbinden, und zwar in der Rolle des zweiten. Die zugehörige Wärmetönung ist somit  $d_1 - d_2$ . Dieselbe ist gleich der Differenz der Neutralisationswärmen für das erste und das zweite Äquivalent, denn diese betragen  $135.2 + d_1$  und  $135 + d_2$ , und ihr Unterschied ist  $d_1 - d_2$ .

25. **Allgemeiner Fall zweibasischer Säuren.** Der allgemeinste Fall ist der, dass die zweibasische Säure teilweise dissociiert ist. Man muss dann in ihrer Lösung die Teilmolekeln  $\text{H}$ ,  $\text{HR}''$  und  $\text{R}''$  neben unzersetzten Molekeln  $\text{H}^2\text{R}''$  annehmen. Ist die Zahl der Ionen  $\text{R}''$  gleich  $x$ , so entsprechen ihnen  $2x$  H-Ionen; ist weiter die Zahl der Ionen  $\text{HR}''$  gleich  $y$ , so sind ausserdem noch  $y$  H-Ionen vorhanden; der Rest unersetzter Molekeln ist  $(1 - x - y)\text{H}^2\text{R}''$ . Im allgemeinen ist  $x$  kleiner als  $y$  anzunehmen. Die Lösung der Säure enthält darnach



Nach der Neutralisation mit  $\text{Na} + \text{OH}$  ist eine Molekel Wasser entstanden, und das saure Salz  $\text{NaHR}$  ist zunächst in  $\text{Na} + \text{HR}''$  dissociiert, wobei letzteres teilweise in  $\text{H}$  und  $\text{R}''$  weiter zerfällt. Nennt man diesen Anteil  $x'$ , so haben wir nach der Reaktion in der Lösung nach Weglassung des unwesentlichen  $\text{Na}$



Im allgemeinen wird  $(2x + y) > x'$  und  $x' > x$  sein. Wie man sieht, ist  $\text{H}^2\text{R}''$  ganz verschwunden und die entsprechende Dissociationswärme  $(1 - x - y)(d_1 + d_2)$  frei geworden. Insofern ist der Fall dem der einbasischen Säuren analog. Ferner haben sich aber die Mengen  $\text{R}''$  und  $\text{HR}''$  geändert, und zwar wird die Menge von  $\text{R}''$  zugenommen

haben, während über die Änderung von  $HR''$  nichts bestimmtes auszusagen ist. Hierdurch entstehen weitere Wärmetönungen, welche sich zu der oben gegebenen hinzufügen,

Wird zu der Lösung des sauren Salzes wiederum ein Äquivalent Natron gesetzt, so erfolgt neben der Wasserbildung die Dissociation von  $(1-x')HR''$ , und die zugehörige Wärmetönung ist  $135.2 K + (1-x')d_2$ . Auch in dieser ist ein Teil der Dissociationswärme enthalten, aber nur von der auf das zweite Wasserstoffatom bezüglichen.

Die vollständige Entwicklung dieses Falles kann, wie aus den vorangegangenen Andeutungen erhellt, nicht ohne Kenntnis der Theorie des chemischen Gleichgewichts durchgeführt werden, und ist an dieser Stelle nicht zu geben. Das Wesentliche ist, dass in diesem Falle beide Teile der Neutralisationswärme, welche den aufeinanderfolgenden Äquivalenten der Base entsprechen, wieder von den Dissociationswärmen der Wasserstoffatome beeinflusst werden, aber in ziemlich verwickelter Weise. Auch hier wird wie im Falle einbasischer Säuren von mittlerer Stärke die Wirkung der freien Säure auf das Neutralsalz bei gleichen Molekeln beider nicht abgeschlossen sein, sondern sich nach den Gesetzen der Massenwirkung bei weiteren Überschüssen fortsetzen. Die dabei auftretenden Wärmetönungen werden durch dasselbe Gesetz geregelt werden, wie bei einbasischen Säuren: ist die Neutralisationswärme grösser als  $135.2 K$ , so bewirkt das Salz eine Wärmeabsorption beim Vermischen mit Säure, und umgekehrt. Bei zweibasischen Säuren giebt es Repräsentanten beider Fälle: Oxalsäure mit einer Neutralisationswärme von  $2 \times 141 K$  kühlt sich beim Vermischen mit saurem Oxalat um  $6 K$  ab, während Bernsteinsäure (Neutralisationswärme  $2 \times 121 K$ ) umgekehrt eine Erwärmung von  $6 K$  zeigt. Doch werden hier die Verhältnisse durch die Verschiedenheit der beiden Dissociationswärmen viel weniger einfach.

Drei- und mehrbasische Säuren lassen sich entsprechend behandeln, doch nimmt die Komplikation des allgemeinen Falles in einem solchen Grade zu, dass die Verhältnisse sehr unübersichtlich werden.

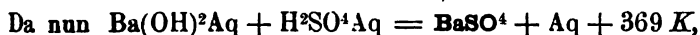
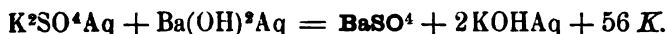
### Die Basen.

**26. Alkalien und Erdalkalien.** Ähnlich wie Thomsen eine grössere Anzahl von Säuren auf ihr Verhalten zu einer Basis, dem Natron, untersuchte, hat er auch das Studium zahlreicher Basen in Bezug auf einige charakteristische Säuren durchgeführt. Es sollen zunächst die Neutralisationswärmen einer Reihe von Basen gegen Schwefel- und Salzsäure mitgeteilt werden, bezogen auf zwei Äquivalente

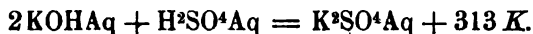
|                | Schwefelsäure | Salzsäure    | Diff.       |
|----------------|---------------|--------------|-------------|
| Lithion        | 313 <i>K</i>  | 277 <i>K</i> | 36 <i>K</i> |
| Natron         | 314 „         | 275 „        | 39 „        |
| Kali           | 313 „         | 275 „        | 38 „        |
| Thalliumoxydul | 311 „         | 443 „        | — 132 „     |
| Baryt          | 369 „         | 278 „        | 91 „        |
| Strontian      | 307 „         | 276 „        | 31 „        |
| Kalk           | 311 „         | 279 „        | 32 „        |

Wie man sieht, verhalten sich die aufgeführten Basen den beiden Säuren gegenüber sehr übereinstimmend, indem die Neutralisationswärmen mit jeder Säure nahezu gleich sind. Die Unterschiede beider Reihen sind nahezu konstant, doch zeigen sich beim Thalliumoxydul und Baryt auffallende Abweichungen, die in beiden Fällen damit zusammenhängen, dass die entstehende Verbindung sich in unlöslichem Zustande ausscheidet, wobei eine relativ viel grössere Wärmemenge frei wird, als in den analogen Fällen. Macht man die naheliegende Annahme, dass ohne diesen Umstand die vorhandenen Regelmässigkeiten sich auch auf die Ausnahmefälle erstrecken würden, so lässt sich die Lösungswärme des Baryumsulfats zu etwa — 55 *K*, die des Thalliumchlorürs zu etwa — 170 *K* bestimmen.

Die oben mitgeteilten Zahlen sind durch direkte Neutralisation der Säuren und Basen bestimmt worden. Thomsen kontrollierte sie ferner durch indirekte Messungen, Zersetzung der Sulfate durch Baryt und Chlorbaryum. Im ersten Falle haben wir z. B.



so folgt durch Subtraktion der oberen Gleichung von der unteren

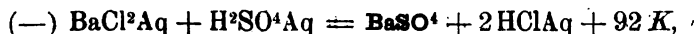


Man hat also die bei der Zersetzung der Sulfate durch Baryt beobachteten Wärmetönungen von der Neutralisationswärme des Baryumsulfats abzuziehen, um die Neutralisationswärme der fraglichen Basis mit Schwefelsäure zu erhalten. Auf diese Weise sind noch die Neutralisationswärmen von Natron und Thalliumoxydul zu 314 und 312 *K* bestimmt worden, in bester Übereinstimmung mit den direkten Messungen.

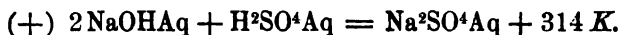
Die Zersetzung der Sulfate mit Chlorbaryum lässt sich folgendermassen verwerten. Wir haben z. B.



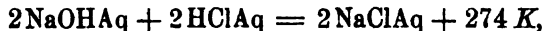
Dazu bestimmte Thomsen



und es ist oben gefunden worden



Addiert man die drei Gleichungen nach Multiplikation mit den vorgesetzten Zeichen, so folgt



während direkt 275 gefunden ist. Ebenso ergab sich für Kali 275 *K*, direkt 273 *K*.

Die in der zweiten Gleichung gegebene Reaktionswärme zwischen Chlorbaryum ist nichts als der Unterschied der Reaktionswärmen von Baryt mit Schwefelsäure und Salzsäure. Aus den beiden Neutralisationswärmen folgt dafür 91 *K*, durch doppelte Zersetzung 92 *K*.

Alle diese indirekten Bestimmungen sind ebensowohl Beweise für die Richtigkeit der Messungen wie für die des Energiesatzes.

Ähnliche Messungen hat Thomsen mit Salpetersäure und Nitraten ausgeführt. Es wurde erhalten durch

|        | Neutralisation | Zersetzung   |
|--------|----------------|--------------|
| Natron | 274 <i>K</i>   | 275 <i>K</i> |
| Kali   | 275 „          | 283 „        |
| Baryt  | 282 „          | — „          |

Während beide Zahlen für Natron gut stimmen, zeigt sich bei Kali ein grosser Unterschied. Derselbe ist darin begründet, dass der Niederschlag von Baryumsulfat erhebliche Mengen von Kaliumnitrat mitreisst, dessen grosse latente Wärme (— 170 *K* für 2 $\text{KNO}^3$ ) den Unterschied erklärt.

Thomsen hat endlich die Neutralisationswärme einiger anderer Säuren mit Baryt bestimmt, indem er die Barytsalze derselben mit Schwefelsäure zersetzte; es wird dabei (siehe oben) der Unterschied der beiden Neutralisationswärmen beobachtet. So ergaben sich die in der nachstehenden Tabelle verzeichneten Reaktions- und die daraus berechneten Neutralisationswärmen, bezogen auf  $\text{Ba(OH)}^2\text{Aq}$ .

|                        | Reaktionswärme | Neutralisationswärme |
|------------------------|----------------|----------------------|
| Unterphosphorige Säure | 60 <i>K</i>    | 309 <i>K</i>         |
| Chlorsäure             | 88 „           | 281 „                |
| Unterschwefelsäure     | 93 „           | 278 „                |
| Äthylschwefelsäure     | 91 „           | 276 „                |
| Essigsäure             | 100 „          | 269 „                |

Ausserdem wurde Baryumchlorat und -äthylsulfat mit Natriumsulfat zersetzt, woraus in der oben durchgeführten Weise sich die Neutralisationswärmen mit Natron berechnen. Die Reaktion ergab 50 und 49 *K*, woraus die Neutralisationswärme folgt

Natron mit Chlorsäure 275 K

„ „ Äthylschwefelsäure 269 „

27. **Ammoniak.** Von den genannten Basen weicht das Ammoniak trotz mancher chemischen Ähnlichkeit namentlich mit dem Kali doch ziemlich stark ab. Die Ursache davon ist, dass dasselbe eine sehr viel schwächere Base ist, deren Neutralsalze mit starken Säuren sogar schon etwas durch Wasser zersetzt werden; mit schwachen Säuren erfolgen die Verbindungen in verdünnter wässriger Lösung immer nur partiell. Die starken Säuren geben Neutralisationswärmen, welche regelmässig um etwa 15 K für jedes Äquivalent kleiner sind, als die für Natron oder Kali gefundenen; so Schwefelsäure 282 K, Salzsäure 123 K, Salpetersäure ebenso viel. Bei schwachen Säuren sind die Unterschiede nicht mehr konstant; Valeriansäure giebt kleinere, Kohlensäure dagegen viel grössere Unterschiede. Die Zahlen betragen

|               | Natron | Ammoniak | Unterschied   |
|---------------|--------|----------|---------------|
| Schwefelsäure | 314    | 282      | $2 \times 16$ |
| Salzsäure     | 137    | 122      | 15            |
| Valeriansäure | 140    | 127      | 13            |
| Kohlensäure   | 202    | 159      | $2 \times 22$ |

Auch zeigen die Ammoniaksalze infolge ihrer Zersetzbarkeit relativ starke Wärmewirkungen bei der Verdünnung.

28. **Basen der Magnesiareihe.** Von älteren Autoren sind einige der hierher gehörenden Basen untersucht worden, indem sie als Oxyde in den verdünnten Säuren aufgelöst wurden. Thomsen zog vor, sie als Hydroxyde aus ihren Sulfaten niederzuschlagen und zwar durch Baryt. Es erfolgt dabei gleichzeitig ein Niederschlag von Baryumsulfat, durch welchen die Fällung von gleichförmiger, nicht klumpiger Beschaffenheit wird, und die noch bleibende Flüssigkeit ist reines Wasser. Die hierbei erfolgende Wärmeentwicklung ist der Unterschied der Neutralisationswärme des fraglichen basischen Hydroxyds und des Baryts mit Schwefelsäure und giebt durch Subtraktion von der letzteren, 369 K, die gesuchten Neutralisationswärmen der Hydroxyde mit Schwefelsäure.

|              | Reaktions-<br>wärme | Neutralisations-<br>wärme | Salzsäure | Diff. |
|--------------|---------------------|---------------------------|-----------|-------|
| Magnesia     | 58 K                | 311 K                     | 277 K     | 34 K  |
| Manganoxydul | 103 „               | 266 „                     | 230 „     | 36 „  |
| Nickeloxydul | 106 „               | 263 „                     | 226 „     | 37 „  |
| Kobaltoxydul | 122 „               | 247 „                     | 211 „     | 36 „  |
| Eisenoxydul  | 120 „               | 249 „                     | 214 „     | 35 „  |
| Kadmiumoxyd  | 131 „               | 238 „                     | 203 „     | 35 „  |
| Zinkoxyd     | 134 „               | 235 „                     | 199 „     | 36 „  |
| Kupferoxyd   | 185 „               | 184 „                     | 149 „     | 35 „  |

Die Zahlen der vorletzten Kolumne sind keineswegs annähernd gleich gross, wie bei den früher besprochenen Basen, sondern zunehmend kleiner als diese. Nur die Magnesia schliesst sich den Erdalkalien an. Der Unterschied rührt wenigstens zum Teil daher, dass die Basen der Magnesiareihe unlöslich sind, und ihre Neutralisationswärme somit um die unbekannte, aber ziemlich sicher negative Lösungswärme zu klein im Vergleich mit den früher genannten erscheinen.

Eine zweite Reihe von Zersetzungen der Sulfate durch Kali ist von Thomsen im Anschluss an ältere Versuche von Favre und Silbermann gleichfalls durchgeführt worden, doch sind die Resultate durchweg weniger zuverlässig, da die Hydroxyde häufig Kali mitreissen, wodurch die Zahlen zu gross werden. Ich sehe deshalb von der Mitteilung der Ergebnisse ab.

Ferner sind die Neutralisationswärmen derselben Basen mit Chlorwasserstoffsäure in der früher entwickelten Weise durch Wechselzersetzung von Chlorbaryum mit den Sulfaten ermittelt worden. Ich habe in der vorstehenden Tabelle die Ergebnisse dieser Messungen unter Salzsäure verzeichnet. Die Werte zeigen denselben Gang, wie die danebenstehenden für Schwefelsäure, so dass die Unterschiede wie früher einen ziemlich konstanten Wert haben.

Einige Sulfate der Reihe gaben mit Baryumnitrat folgende Zersetzungswärmen, aus denen die Neutralisationswärme mit Salpetersäure folgt.

|             | Zersetzungswärme | Neutralisationswärme |
|-------------|------------------|----------------------|
| Magnesia    | 49 K             | 276 K                |
| Kadmiumoxyd | 51 „             | 202 „                |
| Kupferoxyd  | 51 „             | 149 „                |

Die Unterschiede gegen die Sulfate betragen 35, 36 und 35 K, so dass man berechtigt ist, die Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe mit Salpetersäure um 35 bis 36 K kleiner als die mit Schwefelsäure und gleich der mit Salzsäure anzunehmen.

Von weiteren Säuren sind noch Äthylschwefelsäure; Unterschwefelsäure, Chlorsäure und Essigsäure in einzelnen Fällen geprüft, indem die Baryumsalze derselben mit den Sulfaten zur Wechselwirkung gebracht wurden. Folgende Neutralisationswärmen ergaben sich

|              | Äthylschwefels. | Unterschwefelsäure | Chlorsäure | Essigsäure |
|--------------|-----------------|--------------------|------------|------------|
| Magnesia     | —               | 274                | —          | —          |
| Kobaltoxydul | 211             | —                  | —          | —          |
| Kadmiumoxyd  | —               | 203                | —          | —          |
| Zinkoxyd     | —               | —                  | —          | 180        |
| Kupferoxyd   | 148             | —                  | 156        | 128        |

Die beiden ersten Säuren zeigen fast dieselbe Neutralisationswärme wie Salzsäure und Salpetersäure, Chlorsäure giebt etwas grössere, Essigsäure viel kleinere Werte, deren Unterschiede von den anderen aber ziemlich konstant sind. In allen diesen Verhältnissen zeigen sich die Salze der Magnesiareihe der Beziehung der Thermoneutralität unterworfen.

29. **Die Sesquioxide.** Zu den Versuchen benutzte Thomsen die Alaune der Thonerde und des Chromoxyds, welche durch Baryt, resp. Barytsalze zerlegt wurden. Die Gegenwart des Alkalisulfats macht im ersten Fall kein Hindernis aus, da die Vermischung und also auch die Trennung der beiden alaunbildenden Sulfate in allen Fällen ohne merkliche Wärmetönung erfolgt; das Eisenoxyd wurde als normales Sulfat verwendet. Die Berechnung ist in der bereits angegebenen Weise zu führen. Thomsen erhielt folgende Neutralisationswärmen, bezogen auf  $\text{Me}^2\text{O}^3$

|           | Schwefelsäure        | Salzsäure      | Diff.         |
|-----------|----------------------|----------------|---------------|
| Thonerde  | $632 = 3 \times 211$ | $3 \times 186$ | $3 \times 23$ |
| Chromoxyd | $493 = 3 \times 164$ | $3 \times 137$ | $3 \times 27$ |
| Eisenoxyd | $338 = 3 \times 112$ | $3 \times 112$ | $3 \times 0.$ |

Bei den beiden ersten Basen ist der Unterschied der Neutralisationswärmen der Schwefel- und Salzsäure in demselben Sinne, wenn auch nicht in gleicher Grösse, vorhanden, wie bei den früher besprochenen. Das Eisenoxyd dagegen zeigt so gut wie gar keine Verschiedenheit bei der Neutralisationswärmen. Die Ursache liegt daran, dass das Ferrisulfat in seiner wässrigen Lösung ziemlich stark zersetzt ist, so dass gar nicht die ganze Neutralisationswärme zur Messung gelangt. Gleiches gilt, aber in viel geringerem Masse, auch vom Chlorid.

Thomsen hat durch Wechselwirkung des Ferrisulfats mit anderen Barytsalzen noch eine Reihe weiterer Neutralisationswärmen des Eisenoxys festgestellt, die ich, bezogen auf zwei Äquivalente Säure, folgen lasse; sie sind für

|               |       |
|---------------|-------|
| Salpetersäure | 113 K |
| Chlorsäure    | 108 „ |
| Essigsäure    | 80 „  |

Der Wert für Essigsäure ist sehr klein, entsprechend der That-  
sache, dass Ferriacetat in wässriger Lösung zum grossen Teil in freie  
Säure und kolloidales Eisenoxyd zersetzt ist.

Die durch die schwach basischen Eigenschaften des Eisenoxys  
verursachten partiellen Zersetzungen der gelösten Ferrisalze sind von  
Berthelot<sup>1)</sup> eingehend studiert worden; den Bericht hierüber verschiebe

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 30, 145. 1873.

ich auf die zusammenhängende Besprechung der Eisenverbindungen im nächsten Kapitel.

**30. Zusammengesetzte Basen.** Thomsen hat im Anschluss an die Metalloxyde noch eine Reihe anderer, zum grossen Teil organischer Basen untersucht<sup>1)</sup>, von denen ich nur das Typische hier mitteilen will, da ihre eingehende Besprechung in ein späteres Kapitel gehört.

Die substituierten Ammoniakke der Fettreihe, Methylamin, Dimethylamin etc. haben Neutralisationswärmen, welche denen des Ammoniaks sehr nahe stehen, und bald etwas kleiner, bald etwas grösser sind. Dagegen schliessen sich die Ammoniumbasen wie in ihrem chemischen, so auch in ihrem thermischen Verhalten ganz den Alkalien an; Tetramethylammoniumhydroxyd giebt z. B. mit Schwefelsäure 310 *K*, während Kali 313 *K* giebt. Ganz ebenso verhält sich das Triäthylsulfhydroxyd.

Desgleichen schliesst sich das Platodiaminhydroxyd,  $\text{Pt}(\text{NH}^3)^4, (\text{OH})^2$ , vollkommen den alkalischen Erden an.

Hydroxylamin,  $\text{NH}^3\text{O}$ , hat eine sehr kleine Neutralisationswärme, 93 *K* mit Salzsäure, und erweist sich auch in dieser Beziehung als sehr schwache Basis.

In dieselbe Kategorie gehören Anilin und Toluidin, sowie Methylchinin und Triäthylstibinoxyd. Ich stelle nachstehend zur Übersicht die beobachteten Zahlen zusammen.

|                      | $\text{H}^+\text{SO}^4$ | $\text{H}^+\text{Cl}^3$ |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Äthylamin            | —                       | 269                     |
| Methylamin           | —                       | 262                     |
| Dimethylamin         | —                       | 236                     |
| Trimethylamin        | 211                     | 175                     |
| Tetramethylammon     | 310                     | 275                     |
| Triäthylsulfhydroxyd | 306                     | 274                     |
| Platodiaminhydroxyd  | 309                     | 273                     |
| Hydroxylamin         | —                       | 185                     |
| Methylchinin         | —                       | 217                     |
| Triäthylstibinoxyd   | 36.5                    | —                       |
| Anilin               | 185                     | —                       |
| Toluidin             | —                       | 152                     |

**31. Allgemeines.** Prüft man die mit Basen gewonnenen Ergebnisse, so zeigen sie sich ohne Ausnahme den Gesichtspunkten entsprechend, welche wir auf dem Boden der Dissociationstheorie für die Säuren gefunden hatten. Die starken löslichen Alkalien und Erdalkalien sind sämtlich in ähnlicher Vollständigkeit, wie Natron dissociiert und geben daher stets sehr nahe gleiche Neutralisationswärmen wie dieses. Dabei verhalten sich die zweisäurigen Erdalkalien vollkommen wie die ein-

<sup>1)</sup> Th. U. I, 397.



säurigen Alkalien, ebenso wie die stark dissociierten zweibasischen Säuren sich thermochemisch nicht von den einbasischen unterscheiden lassen. Ammoniak ist dagegen sehr wenig dissociiert, und seine Neutralisationswärmen sind daher mit dem konstanten negativen Glied  $d_b$  behaftet, welches etwa 15  $K$  beträgt. Die unlöslichen Basen der Magnesiumreihe sind ihrer festen Gestalt entsprechend gar nicht dissociiert; ihre Neutralisationswärmen enthalten daher sämtlich Glieder von der Gestalt  $d_b$ , und ausserdem die unbekannten Lösungswärmen.

Von den zum Schluss verzeichneten Basen sind Tetramethylammonium, Triäthylsulfonhydroxyd und Platodiaminhydroxyd stark, die übrigen schwach dissociiert. Die ersteren zeigen die charakteristische Neutralisationswärme von nahe  $2 \times 135 K$ , während alle anderen viel kleinere Neutralisationswärmen, also negative Dissociationswärmen, aufweisen. Dieselben müssten somit beim Vermischen mit ihren Neutralsalzen alle positive Wärmetönungen geben, doch sind die meisten dieser Basen in so geringem Grade dissociiert, dass die entsprechenden Wärmewirkungen sehr klein ausfallen würden; die meiste Aussicht auf einen Erfolg bietet noch Dimethylamin und Trimethylamin. Versuche nach dieser Richtung sind mit keiner dieser Verbindungen gemacht worden.

Alle diese Bezeichnungen gelten nur für wässrige Lösungen. Neutralisationsversuche, welche Reicher und van Deventer<sup>1)</sup> mit alkoholischen Lösungen anstellten, gaben völlig abweichende Werte, die den oben entwickelten Gesetzen nicht unterworfen sind, wie denn auch alkoholische Lösungen nicht messbar dissociiert sind.

## Viertes Kapitel. Spezielle Thermochemie der Metalle.

### § 1. Kalium.

1. **Kalium.** Die spezifische Wärme des Kaliums ist nach Regnault 0.166, seine Atomwärme daher 0.065  $K$ . Joannis<sup>2)</sup> bestimmte neuerdings die molekulare Schmelzwärme auf  $-6.14 K$ .

2. **Kali.** Die Bildungswärme der Verbindungen des Kaliums haben die Reaktion zwischen diesem und Wasser zur Grundlage. Auf diesem Wege hat schon Woods<sup>3)</sup> die Oxydationswärme des Kaliums zu bestimmen versucht; er erhielt für die Reaktion von Kalium auf Wasser in unseren Einheiten 329  $K$ .

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 177. 1890 und 8, 536. 1891.

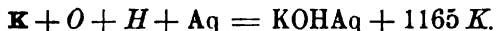
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 12, 880. 1888.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852.

Später ist das gleiche Experiment von Favre und Silbermann<sup>1)</sup> im Quecksilberkalorimeter ausgeführt worden. Sie erhielten auf 1 g Kalium 1071 cal., also in unseren Einheiten 419 *K*. Mit grosser Sorgfalt hat J. Thomsen<sup>2)</sup> endlich den Versuch ausgeführt. Das Metall wurde, um die Heftigkeit der Reaktion zu mässigen, in Glasröhren eingeschlossen und unter Steinöl in einer mit Drahtnetz bedeckten Platinschale in das Wasser des Kalorimeters gebracht. Auf diese Weise entwickelt sich der Wasserstoff ruhig und stetig. An dem Resultat muss eine Korrektur angebracht werden, weil der Wasserstoff mit Feuchtigkeit gesättigt entweicht; die latente Wärme des fortgeführten Wassers beträgt für 1 g Wasserstoff bei 18° indessen nur 1.1 *K*. Es wurden 5 Versuche ausgeführt, die zu folgendem Ergebnis führten



Hieraus ergibt sich die Bildungswärme des gelösten Kaliumhydroxyds aus den Elementen durch Addition von  $2H + O = \text{H}_2\text{O} + 684 \text{ K}$  zu

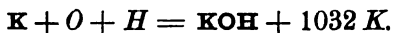


Die Lösungswärme des Kalis ist mehrfach bestimmt worden, zuerst von Hess<sup>3)</sup> zu 324 cal., wobei  $\text{SO}^3 = 1$  gesetzt war. In unseren Einheiten wird das 130 *K*. Einen niederen Wert, 125 *K*, fand Berthelot<sup>4)</sup>. Von Thomsen<sup>5)</sup> ist wieder eine höhere Zahl gefunden worden, welche um so mehr Vertrauen verdient, als die benutzte Substanz analysiert wurde; sie enthielt 99.7 Proz. reines Kali. Gefunden wurde



Thomsen hält die Zahl eher für zu klein als zu gross.

Die Bildungswärme des festen Kalis wird dadurch



Für viele Rechnungen ist es bequem, die Bildungswärme auf Kalium, Sauerstoff und Wasser zu beziehen; dieselbe ist von den gegebenen um die Bildungswärme des Wassers verschieden.



Inzwischen ist dieselbe Grösse mit grosser Sorgfalt von Joannis<sup>6)</sup> bestimmt und gleich 799 *K* gefunden worden. Joannis meint, dass der Unterschied von 24 *K* von der mangelnden Reinheit des von Thomsen angewendeten Metalles herrühren könne. Bis indessen durch

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 443. 1853.

<sup>2)</sup> Pogg. 52, 110. 1841.

<sup>3)</sup> Th. U. III, 234.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 241. 1875.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 513. 1875.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (6) 12, 370. 1888.

neuere Untersuchungen zwischen den beiden Zahlen entschieden wird, soll die Zahl von Thomsen beibehalten werden.

Ausser dem Hydroxyd  $\text{KOH}$  existiert in fester Gestalt noch das Hydrat  $\text{KOH}, 2\text{H}_2\text{O}$ , dessen Auflösungswärme Berthelot (l. c.) bestimmte und gleich Null fand; seine Bildungswärme ist daher der Auflösungswärme des Hydroxyds gleich, also 125 bis 133  $K$ , je nachdem man die Zahl von Berthelot oder Thomsen annimmt. Berthelot vermutet ausserdem die Existenz eines zwischenliegenden Hydrats, vielleicht  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Denn ein käufliches Kali von der Zusammensetzung  $\text{KOH} + 0.88\text{H}_2\text{O}$  gab die Lösungswärme 46  $K$ . Wäre der Stoff ein blosses Gemenge von  $\text{KOH}$  und  $\text{KOH}, 2\text{H}_2\text{O}$  gewesen, so hätte der Gehalt von 0.56  $\text{KOH}$  eine Lösungswärme von  $0.56 \times 130 = 73 K$  bedingen müssen, da die des Hydrats  $\text{KOH}, 2\text{H}_2\text{O}$  gleich Null ist. Die viel geringere Lösungswärme zeigt, dass das erste Atom Wasser mit stärkerer Wärmeentwicklung aufgenommen wird, als das zweite.

Um den Schluss sicher zu stellen, wäre eine Untersuchung von verschiedenen Proben festen Kalis, dessen Wassergehalt stufenweise von Null bis  $2\text{H}_2\text{O}$  steigt, notwendig.

Bei der Verdünnung konzentrierter Kalilösungen werden noch ziemlich erhebliche Wärmemengen frei, die von Thomsen<sup>1)</sup>, Berthelot<sup>2)</sup>, Sabatier<sup>3)</sup> und neuerdings wieder von Thomsen<sup>4)</sup> gemessen sind. Die älteren Zahlen von Thomsen stimmen ziemlich gut mit denen von Berthelot, dagegen weichen die von Sabatier, obwohl sie mit den Apparaten und nach den Methoden Berthelots erhalten wurden, ziemlich stark ab. Ich verzichte auf die Wiedergabe aller Versuchszahlen, indem ich nur die neueren von Thomsen bringe, welche im Gegensatz zu denen von Berthelot in systematischer Weise bestimmt worden sind.

Thomsen erhielt bei der Verdünnung einer Lösung  $\text{KOH}, n\text{H}_2\text{O}$  mit  $200 - n$  Wasser, so dass die Endlösung stets die Zusammensetzung  $\text{KOH}, 200\text{H}_2\text{O}$  hatte, folgende Werte

|         |              |
|---------|--------------|
| $n = 3$ | $Q = 27.5 K$ |
| 5       | 12.6 „       |
| 7       | 6.6 „        |
| 9       | 3.9 „        |
| 20      | 0.7 „        |
| 50      | 0.1 „        |
| 100     | 0.03 „       |

<sup>1)</sup> Pogg. 90, 261. 1853.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 513. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 25. 1881.

<sup>4)</sup> Th. U. III, 82.

Eine Interpolationsformel hat Thomsen nicht aufgestellt. Von Berthelot ist die Aufstellung solcher versucht worden, doch braucht er drei verschiedene Formeln, welche nicht einmal kontinuierlich ineinander übergehen. Es ist zu bemerken, dass nach Berthelot die Verdünnungswärme der Kalilösungen von  $n = 20$  ab das Zeichen wechseln und negativ werden soll. Indessen sind die von diesem Forscher mitgeteilten Zahlen so klein, dass sie alle in die Grenze der von ihm beanspruchten Genauigkeit fallen; der Zeichenwechsel der Verdünnungswärme des Kalis ist also nicht als sichergestellt anzusehen.

3. **Chlorkalium.** Die spezifische Wärme ist von Regnault zu 0.1730 bestimmt worden; die Atomwärme ist daher 0.129  $K$ .

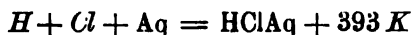
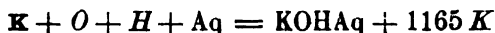
Durch direktes Verbrennen von Kalium im Chlorgase erhielt Andrews<sup>1)</sup> im Mittel 9329 cal. für ein Liter Chlorgas, somit



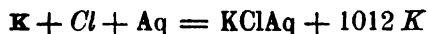
Diese Zahl lässt sich kontrollieren, indem man Kalilösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und dazu die Lösungswärme des Chlorkaliums bestimmt. Für die erste Reaktion besitzen wir Zahlen von Favre und Silbermann<sup>2)</sup>, Thomsen<sup>3)</sup> und Berthelot<sup>4)</sup>, von denen die ersten unzuverlässig sind, während die beiden letzteren Forscher übereinstimmende Werte gefunden haben. Es ist



Wird hierzu addiert



so folgt



für die Bildung des gelösten Chlorkaliums.

Die Lösungswärme des Salzes ist von Favre und Silbermann, Berthelot<sup>5)</sup>, Thomsen<sup>6)</sup> und Rechenberg<sup>7)</sup> zu  $-38.8$ ,  $-41.9$ ,  $-44.1$  und  $-44.2$  bestimmt worden. Wir halten uns, wie gewöhnlich, an Thomsens Zahl und setzen



wodurch



folgt. Der Wert kommt dem von Andrews unmittelbar erhaltenen,

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848. Pogg. 75, 27. 1848.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>3)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 440. 1873.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 337. 1873.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 242. 1875.

<sup>7)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 148. 1879.

1044 K, sehr nahe, und beide Zahlen werden fast identisch, wenn man die Abweichung des spezifischen Gewichts des Chlorgases von dem theoretischen Wert berücksichtigt.

Eine eingehende Studie über die Veränderlichkeit der Lösungswärme des Chlorkaliums mit der Wassermenge und der Temperatur ist von Winkelmann<sup>1)</sup> gemacht worden. Aus den zahlreichen Bestimmungen gebe ich eine Auswahl wieder, die ich auf die gebräuchlichen Einheiten reduziere. In der nachstehenden Tabelle bedeutet n die Zahl der Wasseratome, welche auf ein Atom Chlorkalium zur Lösung gebraucht sind, Q<sub>0</sub> die entsprechende Lösungswärme, reduziert auf 0°. Ferner sind unter Q andere Lösungswärmen mitgeteilt, welche bei t° beobachtet worden sind.

| n     | Q <sub>0</sub> | t    | Q <sub>t</sub> |
|-------|----------------|------|----------------|
| 14.1  | 41.3           | 56°7 | 30.4           |
| 16.5  | 42.6           | 54°7 | 30.8           |
| 20.5  | 43.7           | 61°0 | 29.5           |
| 26.5  | 44.9           | 56°3 | 31.3           |
| 35.7  | 45.9           | 55°3 | 31.8           |
| 47.2  | 46.9           | 54°5 | 32.2           |
| 74.2  | 48.8           | 55°7 | 31.3           |
| 98.3  | 49.6           | 54°8 | 32.2           |
| 136.4 | 50.0           | 56°3 | 31.7           |

Bei 0° sind die Änderungen der Lösungswärme mit der Konzentration ziemlich stark, bei 50° bis 60° werden sie dagegen sehr gering. In allen Fällen nimmt die Lösungswärme mit steigender Temperatur ab, und zwar annähernd proportional derselben, wie aus besonders dazu angestellten Versuchen von Winkelmann sich ergibt.

Diese Thatsache steht in ursächlichem Zusammenhange mit der Verschiedenheit der Wärmekapazitäten von Salz plus Wasser und der daraus entstehenden Salzlösung. Letztore braucht eine geringere Wärmemenge um auf eine bestimmte Temperatur zu kommen, als die ersteren, und deshalb muss die Lösungswärme sich im positiven Sinne ändern. Es ist ein spezieller Fall des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionswärme, welche zuerst von Kirchhoff<sup>2)</sup> allgemein ausgesprochen wurde. Die Anwendung auf die Lösungswärme von Salzen hat Person<sup>3)</sup> gemacht. Ist  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu$  die Molekularwärme von Wasser, Salz und Lösung, so ist (vgl. S. 79) die Lösungswärme Q<sub>t</sub> bei der Temperatur t° mit der Lösungswärme Q<sub>0</sub> bei 0° verbunden durch die Gleichung

$$Q_t = Q_0 + (\mu_1 + \mu_2 - \mu)(t' - t).$$

<sup>1)</sup> Pogg. 149, 1. 1873

<sup>2)</sup> Pogg. 103, 203. 1858.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 33, 459. 1851.

Nun ist beispielsweise für die Lösung  $\text{KCl} + 50\text{H}^2\text{O}$  von Thomsen  $\mu = 881$  gefunden worden:  $\mu_2$  ist  $= 12.9$  und  $\mu_1$ , die Molekularwärme von  $150\text{H}^2\text{O} = 900\text{ g Wasser}$ , ist  $= 900$ . Es folgt  $\mu_1 + \mu_2 - \mu = 31.9\text{ cal. oder } 0.319\text{ K}$ . Nun ist von Winkelmann für die Lösung  $\text{KCl} + 47.2\text{H}^2\text{O}$ , statt deren man ohne Fehler  $\text{KCl} + 50\text{H}^2\text{O}$  setzen kann, die Lösungswärme bei  $t = 3.9$  zu  $45.6$ , bei  $t = 54.4$  zu  $32.2\text{ K}$  gefunden worden. Berechnet man aus dem ersten Wert den zweiten, so folgt  $29.5$ . Der Unterschied erscheint gross, erklärt sich aber durch einen geringen Fehler der spezifischen Wärme der Lösung.

Umgekehrt kann man, wie es Winkelmann (l. c.) gethan hat, die Bestimmung der Lösungswärme bei verschiedenen Temperaturen dazu benutzen, die Wärmekapazität der Salzlösung mit grosser Genauigkeit zu ermitteln. Dazu ist die obige Gleichung umzuformen in

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 - \frac{Q_{t'}}{t'} - \frac{Q_t}{t}$$

Die Verwendung der Gleichung in diesem Sinne gestattet eine sehr scharfe Bestimmung der Wärmekapazität, da hier grosse Zahlen eine kleine Korrektur erfahren, während bei der früheren umgekehrten Anwendung aus kleinen Unterschieden grosser Werte, die mit allen Versuchsfehlern belastet sind, die gesuchten Werte zu erschliessen waren.

4. **Kaliumhypochlorit.** Beim Einleiten von Chlor in verdünnte Kalilösung entsteht unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium. Die Reaktion ist von Favre<sup>1)</sup> und von Berthelot<sup>2)</sup> gemessen worden; erhalten wurden  $242$  und  $254\text{ K}$ , von welchen Zahlen die letztere zuverlässiger ist. Wir haben daher



Da nun  $\text{K} + \text{O} + \text{H} + \text{Aq} = \text{KOHAq} + 1165\text{ K}$



so folgt  $\text{K} + \text{O} + \text{Cl} + \text{Aq} = \text{KOClAq} + 888\text{ K}$ .

Da die Bildungswärme des gelösten Chlorkaliums  $1012\text{ K}$  beträgt, so entspricht der Umwandlung des Kaliumhypochlorits in Sauerstoff und Chlorkalium eine Wärmeentwicklung von  $1012 - 888$ , gleich  $124\text{ K}$ . Um diesen Betrag wird bei einer Oxydation mittels Kaliumhypochlorits mehr Wärme entwickelt, als durch freien, gasförmigen Sauerstoff.

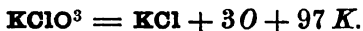
In fester Form ist das Salz nicht bekannt.

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 241. 1858.

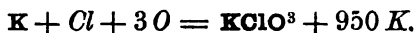
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 333. 1875.

**5. Kaliumchlorat.** Die spezifische Wärme beträgt 0.2096, die Atomwärme 0.257 *K*.

Die Zersetzungsversuche, welche Thomsen mit Kaliumchlorat aus-  
führte, sind bereits früher (S. 107) mitgeteilt worden; sie ergaben



Da die Bildungswärme des Chlorkaliums 1056 *K* beträgt, so folgt die des Kaliumchlorats



Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man von der Bildungswärme der Chlorsäure, wie sie Thomsen durch Reduktion mit schwefliger Säure bestimmt hat, ausgeht.

Der Versuche, durch welche Favre<sup>1)</sup> die fragliche Grösse bestimmen wollte, ist oben gedacht worden. Das Resultat war ganz falsch, es wurde zu 470 *K* gefunden.

Auch Berthelot hat Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme ausgeführt, deren früher (S. 107) gedacht worden ist.

Von Frankland<sup>2)</sup> ist das Kaliumchlorat benutzt worden, um die Verbrennungswärme organischer Verbindungen zu bestimmen. Er mengte es zu diesem Zweck mit der zu untersuchenden Substanz zu einer Art Feuerwerksatz, den er im Kalorimeter abbrannte. Durch Stohmann<sup>3)</sup> ist die Methode, welche in den Händen ihres Erfinders ziemlich unsichere Resultate gegeben hatte, sehr vervollkommen worden (s. w. u.).

**6. Kaliumperchlorat.** Bei Gelegenheit der Überchlorsäure (S. 109) sind die thermischen Konstanten dieses Salzes mitgeteilt worden; sie sind

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Neutralisationswärme | 143 <i>K</i> |
| Lösungswärme         | — 121 „      |
| Bildungswärme        | 1131 „       |

Die spezifische Wärme ist 0.190, die Atomwärme 0.283 *K*.

**7. Bromkalium.** Die spezifische Wärme ist 0.1132, die Atomwärme 0.135 *K*.

Da die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure der der Chlorwasserstoffsäure den Alkalien und alkalischen Erden gegenüber gleich ist, so kann gesetzt werden

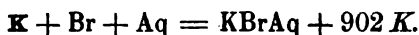


<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (3) 24, 311. 1854.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (4) 32, 182.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 115. 1879.

Die Reaktion ist von Favre und Silbermann<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup> gemessen worden; die ersteren fanden die unrichtige Zahl 155 *K*, während Berthelot 135 *K* giebt. Thomsen fand für Chlornatrium 137.4, für Bromnatrium 137.5, für Chlorkalium 137.5, so dass an dem oben gegebenen Wert kein Zweifel ist. Durch eine analoge Rechnung wie beim Chlorkalium folgt, da die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure 283 *K* beträgt,

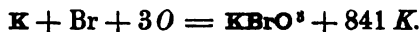


Die Lösungswärme des Bromkaliums ist von Favre und Silbermann<sup>3)</sup>, Berthelot<sup>4)</sup> und Thomsen<sup>5)</sup> bestimmt worden: die letzteren fanden — 54.5 *K* und — 50.8 *K*. Dadurch erhebt sich die Bildungswärme des festen Bromkaliums auf



Fein gepulvertes Bromkalium und Brom vereinigen sich nach Berthelot langsam zu einem gelbroten krystallinischen Körper, der vermutlich ein Tribromid ist<sup>6)</sup>. Beim Auflösen in Bromkaliumlösung entwickelt er weniger Wärme, als die getrennten Bestandteile, so dass dem Stoff eine Bildungswärme von 27 *K* (aus festem Bromkalium und flüssigem Brom) zukommt. Festes Brom gäbe eine negative Bildungswärme, — 12 *K*.

8. **Kaliumbromat.** Die Neutralisationswärme der Bromsäure mit Kali ist von Thomsen<sup>7)</sup> gemessen und gleich der der analog zusammengesetzten Säuren, 138 *K*, gefunden worden. Die von demselben Forscher bestimmte Lösungswärme, — 98 *K*, gestattet, in gewohnter Weise die Bildungswärme des Kaliumbromats zu berechnen; man findet



Bromkalium hat eine Bildungswärme von 953 *K*; beim Zerfall des Bromats in Bromid und Sauerstoff wird daher eine Wärmemenge von 112 *K* frei, etwas mehr, als bei der entsprechenden Zerlegung des Chlorats.

9. **Jodkalium.** Die Atomwärme beträgt 0.136 *K*.

Die Bildungswärme des Jodkaliums muss aus der Neutralisationswärme in wässriger Lösung unter Beihilfe der übrigen erforderlichen Daten ermittelt werden. Dieselbe ist von Favre und Silbermann ziem-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

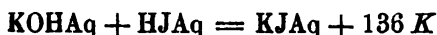
<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 378. 1880.

<sup>7)</sup> Th. U. I, 242.



lich falsch bestimmt worden. Weitere Daten haben wir von Andrews<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup>; der letztere fand 136 *K*. Es ist also



und daraus, da die Bildungswärme der Jodwasserstoffsäure 131 *K* beträgt,



Die Lösungswärme des Jodkaliums ist ebenfalls mehrfach bestimmt worden, von Favre und Silbermann, Berthelot und Thomsen. Der letztere fand — 51.1 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme des festen Jodkaliums



Über die Verdünnungswärme konzentrierter Jodkaliumlösungen haben Favre und Quillard<sup>3)</sup> Versuche angestellt, auf die nur hingewiesen werden mag.

Jod löst sich in Jodkaliumlösung leicht auf, wobei ein Trijodid entsteht, welches in fester Form existiert. Berthelot<sup>4)</sup> hat die thermischen Verhältnisse dabei festgestellt, indem er einmal festes Trijodid, sodann Jodkalium und Jod getrennt in derselben Jodkaliumlösung löste. Es ergab sich, dass beide Lösungswärmen gleich sind, dass also festes Jod und festes Jodkalium sich ohne Wärmewirkung zu Trijodid vereinigen.

10. **Kaliumjodat.** Thomsen<sup>5)</sup> hat die Neutralisationswärme von Jodsäure und Kali bestimmt und gleich 138 *K* gefunden; die Lösungswärme ergab sich zu — 68 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme des Kaliumjodats zu



Da die Bildungswärme des Jodkaliums nur 801 *K* beträgt, so findet bei der in Glühhitze leicht stattfindenden Zerlegung des Kaliumjodats in Jodid und Sauerstoff ein beträchtlicher Wärmeverbrauch, — 444 *K*, statt.

Berthelot<sup>6)</sup> fand die Neutralisationswärme = 143 *K*, die Lösungswärme — 61 *K*.

11. **Fluorkalium.** Die Neutralisationswärme des Fluorkaliums ist von Guntz<sup>7)</sup> zu 161 *K* bestimmt worden, die Lösungswärme auf + 36 *K*. Das Salz  $\text{KF} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  gab — 10 *K*, so dass die Bindungswärme der beiden Wasseratome 46 *K* beträgt.

<sup>1)</sup> Pogg. 54, 208. 1841.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 4, 101. 1875.

<sup>3)</sup> C. r. 50, 1150. 1860.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 375. 1880.

<sup>5)</sup> Th. U. 1, 242.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 24. 1878.

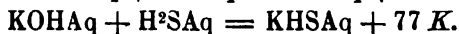
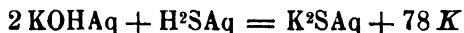
<sup>7)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 18. 1884.

Die Bildungswärme des Fluorkaliums beträgt demnach 1131  $K$  für den gelösten, 1095  $K$  für den festen Zustand.

Die weitere Einwirkung der Fluorsäure auf Fluorkalium bringt einen Wärmeverbrauch mit sich, der indessen nur gering ist, — 3.3  $K$ ; die Neutralisationswärme des sauren Salzes beträgt daher 158  $K$ . Die Lösungswärme desselben ist gleich — 60  $K$  gefunden worden.

Ein weiterer Überschuss von Flusssäure bringt weitere Wärmeabsorptionen hervor, — 5  $K$  für  $2\frac{1}{2}$  Äquivalente, — 8  $K$  für fünf. Die Ursache davon ist schon früher dargelegt worden.

12. **Schwefelkalium.** Die Wechselwirkung zwischen Kali und Schwefelwasserstoff in gelöstem Zustande ist nicht Gegenstand eines unmittelbaren Versuches gewesen. Doch ist es keinem Zweifel unterworfen, dass die Wärmetönungen von den entsprechenden mit Natron nur wenig abweichen können. Demgemäss dürfen wir setzen (s. w. u.)



Die Lösung des Monosulfids in Wasser ist von P. Sabatier<sup>1)</sup> untersucht worden. Es hält sehr schwer, ein reines Präparat zu gewinnen, so dass der Wert etwas zweifelhaft ist; Sabatier nimmt an



woraus die Bildungswärme folgt



während für die gelöste Substanz 1112  $K$  gilt.

Ausserdem untersuchte Sabatier noch zwei krystallisierte Hydrate,  $\text{K}^2\text{S}$ , 5  $\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{K}^2\text{S}$ , 2  $\text{H}^2\text{O}$ , deren Lösungswärmen — 52  $K$  und + 38  $K$  sind.

Das wasserfreie Hydrosulfid ist von Sabatier gleichfalls untersucht worden. Die Lösungswärme beträgt 8  $K$ . Somit ist die Bildungswärme

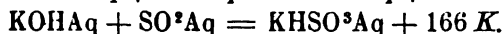
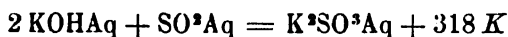


Das Hydrat  $\text{KHS}$ ,  $\frac{1}{4} \text{H}^2\text{O}$  zeigte fast dieselbe Lösungswärme, wie die wasserfreie Verbindung; nämlich 6  $K$ .

Eine Reihe von Kalisulfiden, welche Sabatier untersuchte, ergaben Bildungswärmen, welche untereinander und von der des Schwefelkaliums wenig verschieden waren; der Schwefel wird von dem letzteren ohne erhebliche Wärmewirkung aufgenommen.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 25. 1831.

### 13. Kaliumsulfid. Die Neutralisationswärme beträgt nach Berthelot <sup>1)</sup>



Der Übergang des neutralen Salzes in das saure entwickelt demnach noch 14 K. Auch giebt das Neutralsalz mit überschüssigem Kali noch eine geringe Erwärmung, 3 K.

Das neutrale wasserfreie Kalisalz löst sich mit 14 K in Wasser auf, das krystallisierte  $\text{K}^2\text{SO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$  mit 11 K, so dass die Hydratationswärme eine auffallend geringe ist.

Daraus ergibt sich die Bildungswärme des gelösten Salzes gleich 2752 K, die des festen 2738 K.

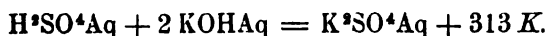
Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat erhält man Kalipyrosulfid  $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^6$  in wasserfreien Krystallen. Das Salz verwandelt sich bei der Auflösung nicht in saures Sulfid, denn es giebt, mit der äquivalenten Menge Kali, nur 127 K, statt 152 K, die das saure Sulfid giebt. Im Gegensatz dazu verwandelt sich das letztere beim Erhitzen in verdünnter Lösung in das Pyrosulfid, denn als eine solche Lösung einige Zeit bei 100° gehalten wurde, gab sie hernach mit Kali 129 K, nahe der Zahl 127, welche das Pyrosulfid gegeben hatte. Die Lösung des Pyrosulfids erlitt dagegen keine derartige Änderung beim Erwärmen.

Wenn durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kali unmittelbar Pyrosulfid entstände, so betrüge die Neutralisationswärme  $2 \times 191 \text{ K}$ . Die Zahl ist grösser, als irgend eine bekannte Neutralisationswärme.

Die Lösungswärme beträgt — 112 K. Daher ist die Bildungswärme des festen Salzes 3716 K, während die des gelösten Salzes 3604 K ausmacht.

14. Kaliumsulfat. Regnault hat für die spezifische Wärme 0.1901 gefunden; die Atomwärme beträgt daher 0.331 K.

Die Neutralisationswärme von Schwefelsäure und Kali ist von fast allen Thermochemikern gemessen worden; wir haben Zahlen von Graham, Andrews, Favre und Silbermann, Thomsen und Berthelot. Für uns kommen nur die letzten in Betracht; Thomsen <sup>2)</sup> bestimmte sie zu 313 K, Berthelot <sup>3)</sup> zu 314 K; wir haben also

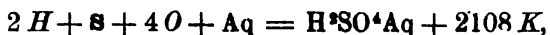


<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 1, 74. 1884.

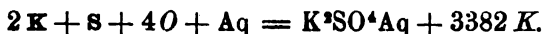
<sup>2)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 440. 1873.

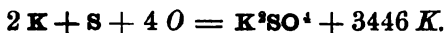
Da die Bildungswärme der Schwefelsäure bekannt ist



so folgt die des gelösten Kaliumsulfats

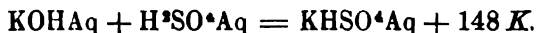


Die Lösungswärme des Kaliumsulfats ist gleichfalls sehr oft gemessen worden; auch hier kommen nur die neuen Bestimmungen in Betracht. Berthelot<sup>1)</sup> fand sie gleich  $-60 K$ , Favre und Valson<sup>2)</sup>  $-63 K$ , Thomsen<sup>3)</sup>  $-64 K$ . Benutzen wir die letzte Zahl, so resultiert die Bildungswärme des festen Kaliumsulfats



15. **Saures Kaliumsulfat.** Die spezifische Wärme ist von Kopp zu 0.244 bestimmt worden; die Atomwärme beträgt daher 0.332  $K$ .

Eine Lösung von Kaliumsulfat giebt mit verdünnter Schwefelsäure vermischt eine deutliche Wärmeabsorption, wie schon Graham<sup>4)</sup> fand. Thomsen<sup>5)</sup> hat dieselbe genauer gemessen und für äquivalente Mengen gleich  $-16.4$  gefunden. Indessen hängt sie von der Verdünnung ab, wie das früher (S. 200) genauer auseinandergesetzt wurde. Für die Lösung berechnet sich



Die Lösung des sauren Sulfats in Wasser erfolgt unter Absorption von  $-32 K$  nach Berthelot,  $-38 K$  nach Thomsen; hieraus und den übrigen erforderlichen Daten folgt die Bildungswärme des sauren Salzes zu



Es kommt bei dieser Rechnung nicht in Betracht, dass der Körper in seiner wässerigen Lösung zum Teil zersetzt ist, da der Wert,  $KHSO^4 Aq$ , welcher die daraus entspringende Unsicherheit enthält, bei der Rechnung eliminiert wird.

Es ist von Interesse, zu bestimmen, ob bei der Umsetzung von Kaliumsulfat und Schwefelsäure zu saurem Sulfat Wärme entwickelt oder gebunden wird. Die Summe der Bildungswärmen der Komponenten beträgt  $3446 + 1929 = 5375 K$ , die des Produkts  $2 \times 2775 = 5550$ ; es findet also eine Wärmeentwicklung von  $2 \times 87.5 K$  statt.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101.

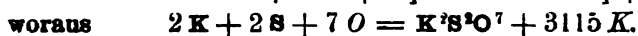
<sup>2)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 8, 165. 1843.

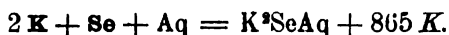
<sup>5)</sup> Pogg. 138, 497. 1869.

16. **Kaliumpyrosulfat.** Von Berthelot<sup>1)</sup> ist dieses Salz aus Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid dargestellt worden. Bei der Auflösung in Wasser giebt es zunächst eine starke Abkühlung, bis  $-38\text{ K}$ ; alsbald aber beginnt die Temperatur zu steigen, und die gesamte Wärmetönung beträgt nach fünf bis sechs Minuten  $+12\text{ K}$ . Unzweifelhaft erfolgt zuerst blosse Auflösung, die mit Wärmeverbrauch verbunden ist. Gleichzeitig aber beginnt die Umwandlung des Pyrosulfats in saures Salz unter Wasseraufnahme, und diesem Vorgange entspricht die spätere Erwärmung. Der zweite Teil vollzieht sich langsam, denn fügt man nach fünf Minuten zwei Äquivalente Kali hinzu, so werden  $342\text{ K}$  entwickelt, während das saure Sulfat  $325\text{ K}$  ( $330$  nach Thomsen) entwickeln müsste. Somit haben wir, ausgehend vom festen Salze,

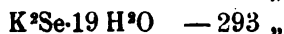


In Bezug auf seine Stabilität verhält sich das Pyrosulfat umgekehrt wie das Pyrosulfit.

17. **Selenkalium.** Die Einwirkung von gasförmigem Selenwasserstoff auf Kalilösung ergab Fabre<sup>2)</sup>  $169\text{ K}$ , woraus die Bildungswärme des gelösten Selenids folgt



Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist  $+85\text{ K}$ . Ferner stellte Fabre einige krystallwasserhaltige Salze her und bestimmte deren Lösungswärme wie folgt:



Die Lösung von  $\text{K}^2\text{Se}$  nimmt noch eine Molekel Selenwasserstoff unter ganz derselben Wärmeentwicklung auf, wie Kalilauge; es besteht somit in der Lösung nur das saure Salz  $\text{KHSe}$ .

18. **Kaliumnitrat.** Die Atomwärme beträgt  $0.241\text{ K}$ , denn die spezifische Wärme ist von Regnault gleich  $0.2388$  gefunden worden. Die Schmelzwärme ist von Person<sup>3)</sup> zu  $47.4\text{ cal.}$  für ein Gramm bestimmt worden, für  $\text{KNO}^3 = 101.1\text{ g}$  beträgt sie  $48\text{ K}$ .

Für die Wärmemenge, welche sich bei der Neutralisation von Kali mit Salpetersäure entwickelt, haben wir eine sehr grosse Anzahl

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 80, 442. 1873.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 505. 1887.

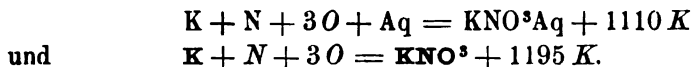
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 27, 252. 1849.

Daten von Hess, Graham, Andrews, Favre und Silbermann, Berthelot und Thomsen. Der letztere fand<sup>1)</sup>



Auch die Lösungswärme ist sehr oft bestimmt worden; fast alle vorgenannten Autoren haben auch hierhergehörige Versuche angestellt. Wir benutzen wieder die Zahl von Thomsen<sup>2)</sup>, — 85 K.

In der mehrfach dargelegten Weise folgt hieraus die Bildungswärme des Kaliumnitrats aus den Elementen



Man kann von dieser Zahl eine Anwendung machen, die sich auf die wichtigste Verwertung des Salpeters, die zu Schiesspulver, bezieht. In der Hauptsache besteht dasselbe aus Salpeter, Schwefel und Kohlenstoff im Gewichtsverhältnis 6:1:1, was einigermaßen dem Atomverhältnis  $2 \text{KONO}^2 + \text{S} + 3 \text{C}$  entspricht, welche sich bei der Verbrennung in Schwefelkalium, Stickstoff und Kohlendioxyd umwandeln. Die Reaktion findet allerdings nicht genau, wohl aber der Hauptsache nach in dieser Weise statt. Um die hierbei freiwerdende Energie zu bestimmen, hat man nur von der Bildungswärme der Produkte die der Bestandteile abzuziehen, wobei Kohlenstoff in amorpher Form in Rechnung zu bringen ist.

|                                  |                            |
|----------------------------------|----------------------------|
| $\text{K}^2\text{S} = 1012 K$    | $2 \text{KONO}^2 = 2390 K$ |
| $\text{N} = 0 \text{ „}$         | $\text{S} = 0 \text{ „}$   |
| $3 \text{CO}^2 = 2910 \text{ „}$ | $3 \text{C} = 0 \text{ „}$ |
| Summa 3923 K                     | 2390 K                     |
| Unterschied = 1533 K             |                            |

Der Unterschied von 1533 K bezieht sich auf ein Formelgewicht, 270 g Schiesspulver; für 1 g erhält man 5.82 K oder 582 cal. Erinnern wir uns, dass das mechanische Äquivalent einer Kalorie 42380 g·cm beträgt, so folgt die einem Gramm Schiesspulver entsprechende Energie in mechanischen Einheiten zu 24660000 g·cm. Die Geschwindigkeit, welche einer Kugel von 100 g hierdurch erteilt werden könnte, beträgt rund 700 cm in der Sekunde. Indessen verwandelt sich, wie bekannt, nie die ganze thermische Energie in mechanische, und demgemäss sind die wirklich zu erzielenden Geschwindigkeiten nur ein Bruchteil der berechneten.

<sup>1)</sup> Pogg. 138, 75. 1869; Th. U. I, 321.

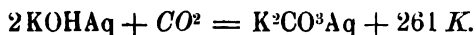
<sup>2)</sup> Th. U. III, 188.

Die bei der Auflösung des Salpeters in Wasser gebundene Wärmemenge hängt sehr beträchtlich von der Wassermenge und auch von der Temperatur ab. Graham<sup>1)</sup> hat zuerst diese Thatsache festgestellt; später ist sie eingehender von Person<sup>2)</sup>, Favre<sup>3)</sup> und Winkelmann<sup>4)</sup> untersucht worden. Die Messungen der letzteren sind die ausführlichsten, doch lassen sich aus ihnen bestimmte Ergebnisse ebensowenig ableiten, wie aus den entsprechenden Messungen von Chlorkalium, so dass ich auf die Mitteilungen von Einzelheiten verzichte.

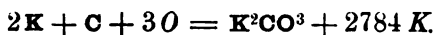
19. **Kaliumkarbonat.** Die spezifische Wärme ist 0.2162, die Atomwärme daher 0.299 K.

Die Neutralisation von Kali mit gelöster Kohlensäure giebt nach Berthelot<sup>5)</sup> 202 K, würde also für gasförmige 261 K betragen. Favre und Silbermann<sup>6)</sup> haben mittels des Quecksilberkalorimeters 269 K gefunden. Thomsen hat diese Reaktion nicht untersucht; die analoge mit Natron gab mit gasförmiger Kohlensäure 261 K, also denselben Wert, welchen Berthelot mit Kali fand, entsprechend der allgemeinen Thatsache, dass beide Basen mit den Säuren sehr annähernd gleiche Neutralisationswärme liefern.

Wir haben also



Die Lösungswärme des Salzes ist positiv, sie ist von Berthelot<sup>7)</sup> zu 65.4 K, von Thomsen<sup>8)</sup> zu 64.9 bestimmt worden; man kann somit in runder Zahl 65 K annehmen. Hieraus und den übrigen erforderlichen Daten folgt die Bildungswärme des festen Kaliumkarbonats



Das Salz krystallisiert auch wasserhaltig nach der Formel  $2\text{K}^2\text{CO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ . Die Lösungswärme dieses Salzes ist von Berthelot (l. c.) und Thomsen (l. c.) bestimmt worden; der erstere fand — 2.4 K, der letztere — 3.8 K. Thomsen untersuchte ferner ein durch Entwässern dieses Salzes gewonnenes Hydrat  $2\text{K}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O}$  und fand dafür die Lösungswärme  $2 \times 42.8\text{ K}$ .

Man kann diese Messungen zur Beantwortung der Frage benutzen, ob die drei Wasseratome bei ihrer Verbindung mit dem Salze gleiche oder verschiedene Wärmemengen geben.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 13, 191. 1845.

<sup>2)</sup> C. r. 51, 316. 1860.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 469. 1873.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

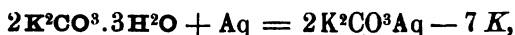
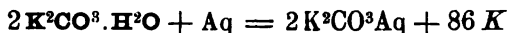
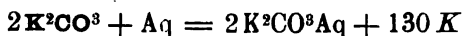
<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 33, 448. 1851.

<sup>5)</sup> Pogg. 149, 1. 1873.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>8)</sup> Th. U. III, 129.

Da die Lösungswärmen betragen



so folgt  $2\text{K}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{K}^2\text{CO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} + 44\text{ K}$



Die Bindung eines Wasseratoms entwickelt also 44 K, die dreier Atome 137 = 3 × 46 K. Die Zahlen liegen nahe genug, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die drei Wasseratome des gewässerten kohlensauren Kalis unter gleich starker Wärmeentwicklung aufgenommen werden.

Bei der Auflösung des Kaliumkarbonats in verschiedenen Wassermengen zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, dass die konzentrierte Lösung sich mit wenig Wasser unter Erwärmung, mit mehr unter Abkühlung mischt. Versuche darüber sind von Favre<sup>1)</sup> angestellt worden. Eine Lösung  $\text{K}_2\text{O}^2\text{CO} + 7\text{H}^2\text{O}$  gab auf successiven Zusatz von 1 Atomen Wasser folgende Wärmemengen Q

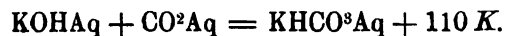
|     |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 = | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 40   | 80   |
| Q = | +2.8 | +1.1 | +0.3 | -0.1 | -0.1 | -0.2 | -0.7 | -1.1 |

Somit erfolgt bis zu  $20\text{H}^2\text{O}$  eine Wärmeentwicklung, darüber hinaus eine Wärmeabsorption.

Aus der spezifischen Wärme der Lösungen lässt sich berechnen, dass das gewässerte Salz bei etwa 25° sich ohne Wärmetönung und darüber mit positiver in Wasser lösen muss; Berthelot hat<sup>2)</sup> sich davon durch eigene Versuche überzeugt.

20. **Saures Kaliumkarbonat.** Berthelot<sup>3)</sup> fand, dass die Verbindung von einem Äquivalent Kali mit zwei Äquivalenten Kohlensäure 110 K giebt, wenn die Kohlensäure vorher in Wasser gelöst war. Da ein Äquivalent Kohlensäure 101 K giebt, so bringt die Wirkung des zweiten Äquivalents der Säure nur 9 K hervor. Umgekehrt würde ein zweites Äquivalent Kali, auf die Lösung des Bikarbonats wirkend, 92 K entwickeln. Die letztere Reaktion ist von Favre und Silbermann<sup>4)</sup> im Quocksilberkalorimeter gemessen worden und hat 96 K ergeben.

Somit ist



<sup>1)</sup> C. r. 51, 361. 1860.

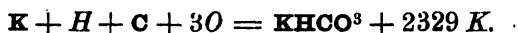
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 3, 30. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 469. 1873.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 425. 1853.



Die Lösungswärme des Salzes ist von Favre und Silbermann und Berthelot<sup>1)</sup> gemessen worden. Der letztere erhielt  $-53\text{ K}$ . Damit wird die Bildungswärme des Bikarbonats aus den Elementen



Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen leicht in normales Karbonat, Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung

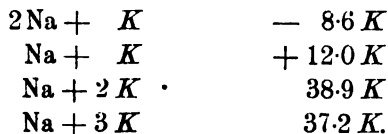


Bildet man die Summen der beiderseitigen Bildungswärmen, so ergibt sich links  $4712\text{ K}$ , rechts  $4465\text{ K}$ ; die Zersetzung erfolgt also unter einem Wärmeverbrauch von  $247\text{ K}$ , zu dem noch die latente Wärme des Wasserdampfes,  $97\text{ K}$ , zu rechnen ist.

## § 2. Natrium und seine Verbindungen.

1. **Natrium.** Regnault giebt für die spezifische Wärme des Metalls bei  $-14^\circ$  Mitteltemperatur  $0.293$ , woraus die Atomwärme  $0.067\text{ K}$  folgt. Die molekulare Schmelzwärme ist nach Joannis<sup>2)</sup>  $-7.3\text{ K}$ .

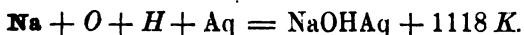
2. **Kalium-Natriumlegierungen.** Durch Zersetzung von Legierungen beider Metalle (die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind) mit Wasser und Vergleichen der hierbei entwickelten Wärmemengen mit den von den Bestandteilen frei gemachten, kam Joannis<sup>3)</sup> zu dem Ergebnis, dass bei der Bildung der Legierungen aus den flüssig angenommenen Bestandteilen folgende Wärmemengen entwickelt würden:



3. **Natron.** Ebenso wie das Kalium ist auch das Natrium von Woods<sup>4)</sup> und Favre und Silbermann<sup>5)</sup> in Bezug auf seine Reaktion mit Wasser untersucht worden. Der erstere erhielt, auf unsere Einheiten bezogen,  $393\text{ K}$ , die anderen  $450\text{ K}$ . Endlich hat J. Thomsen<sup>6)</sup> in ähnlicher Weise wie das Kalium auch das Natrium mit Wasser behandelt und nach Zufügung der latenten Wärme des mit dem Wasserstoff weggeführten Wasserdampfes erhalten



woraus wie oben



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 12, 381. 1887.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 12, 358. 1887.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 444. 1853.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. 11, 238. 1875.

Bezieht man die Bildungswärme auf Natrium und Sauerstoff, so folgt



In neuerer Zeit ist die Reaktion des Natriums auf Wasser auch von Joannis<sup>1)</sup> untersucht worden; derselbe fand für die Bildung der verdünnten Natronlösung aus Natrium, Sauerstoff und Wasser 771 K, sehr nahe der von Thomsen erhaltenen Zahl 776 K.

Die Lösungswärme des festen Hydroxyds in Wasser ist von Berthelot<sup>2)</sup> zu 98 K, von Thomsen<sup>3)</sup> sehr nahe gleich, zu 99 K, bestimmt worden. Thomsens Präparat enthielt noch etwa ein Prozent Wasser, welches durch Schmelzen nicht auszutreiben war; der Wert ist daher vermutlich noch etwas zu klein. Man erhält



Die Verdünnung konzentrierter Natronlaugen ist von Thomsen<sup>4)</sup>, Berthelot<sup>5)</sup> und Sabatier<sup>6)</sup> untersucht worden, doch mit so abweichenden Ergebnissen, dass ich von deren Mitteilung abstehe. Zuverlässiger als diese Zahlen sind die später von Thomsen<sup>7)</sup> veröffentlichten. Dieselben beziehen sich auf die Reaktion  $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O} + m\text{H}_2\text{O}$ , wo  $n + m$  nicht nur, wie beim Kali, = 200 ist, sondern auch kleinere Werte annimmt. Die Gesamtheit der Versuche ist in folgender Tabelle enthalten

|         |        |        |        | $n + m$ |         |         |         |        |  |
|---------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|--|
|         | 5      | 7      | 9      | 20      | 25      | 50      | 100     | 200    |  |
| $n = 3$ | 21.3 K | 28.9 K | 30.1 K | 32.8 K  | 32.6 K  | 31.1 K  | 30.0 K  | 29.4 K |  |
| 5       | — „    | 7.6 „  | 9.6 „  | 11.5 „  | 11.3 „  | 9.8 „   | 8.7 „   | 8.1    |  |
| 7       | — „    | — „    | 2.0 „  | 3.9 „   | 3.7 „   | 2.2 „   | 1.1 „   | 0.5    |  |
| 9       | — „    | — „    | — „    | 1.9 „   | 1.7 „   | 0.2 „   | — 0.9 „ | — 1.5  |  |
| 20      | — „    | — „    | — „    | — „     | — 0.2 „ | — 1.7 „ | — 2.8 „ | — 3.4  |  |
| 25      | — „    | — „    | — „    | — „     | — „     | — 1.5 „ | — 2.6 „ | — 3.2  |  |
| 50      | — „    | — „    | — „    | — „     | — „     | — „     | — 1.1 „ | — 1.7  |  |
| 100     | — „    | — „    | — „    | — „     | — „     | — „     | — „     | — 0.6  |  |

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, verhält sich das Natron ganz eigentümlich bei steigender Verdünnung, indem die Wärmemenge nicht, wie sonst fast immer, asymptotisch einem Grenzwerte zuwächst, sondern ein Maximum erreicht, über welches hinaus eine Abnahme stattfindet, und zwar liegt das Maximum bei etwa  $20\text{H}_2\text{O}$ . Verfolgen wir etwa

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 12, 378. 1887.

<sup>2)</sup> Th. U. III, 230.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 45, 13. 1875.

<sup>7)</sup> Th. U. III, 84.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (4) 4, 521. 1875.

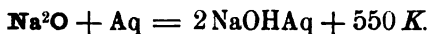
<sup>5)</sup> Pogg. 90, 261. 1853.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 14. 1881.

die erste Zeile, so giebt  $\text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit 6 Wasser ( $n + m = 9$ ) 30.1  $K$ , mit 17 Wasser 32.8  $K$ , mit 22 Wasser nur 32.6  $K$ . Das Maximum ist von dem anfänglichen Wassergehalt der Natronlösung nicht abhängig, denn er liegt in derselben Vertikalkolonne. Damit steht in ursächlichem Zusammenhange, dass Lösungen, welche von vornherein zwischen 20 und 25  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten, bei weiterer Verdünnung eine Wärmeabsorption zeigen, und zwar folgt aus der Thatsache, dass bei  $n = 20\text{H}_2\text{O}$  sich noch einige positive Werte in der Horizontalreihe zeigen, während  $n = 25\text{H}_2\text{O}$  nur negative aufweist, die Lage des Maximums näher an  $25\text{H}_2\text{O}$ . Über die Ursache dieses Verhaltens hat sich noch nichts ermitteln lassen, doch weist Thomsen darauf hin, dass gerade bei  $n = 20$  bis 25 die Molekularwärme der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers ist.

An ähnliche Verhältnisse beim Kaliumkarbonat soll hier erinnert werden (vgl. S. 229).

Auch das Natriumoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}$ , ist thermochemisch untersucht worden. Wir besitzen hierüber eine Arbeit von Beketow<sup>1)</sup>. Beim Auflösen in Wasser giebt dasselbe.



Daraus folgt  $2\text{Na} + \text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 1002 K$

und  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + 352 K.$

Beketow fand, dass die in den Lehrbüchern angegebene Darstellung des Natriumoxyds nach der Gleichung  $\text{NaOH} + \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$  nicht gelingt, dass dagegen Natriumoxyd durch Wasserstoff reduziert wird:  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H} = \text{NaOH} + \text{Na}$ . Letztere Reaktion ist mit einer Wärmeentwicklung von 215  $K$  verbunden.

4. Chlornatrium. Die spezifische Wärme beträgt 0.2140, die Atomwärme 0.125  $K$ .

Die Bildungswärme des Chlornatriums ist ausschliesslich durch Neutralisation wässriger Lösungen von Salzsäure und Natron bestimmt worden. Der Versuch ist von mehreren Autoren gemacht worden; die erhaltenen Zahlen sind: Favre und Silbermann<sup>2)</sup> 151  $K$ , Andrews<sup>3)</sup> 150  $K$ , Thomsen<sup>4)</sup> 137.4  $K$ , Berthelot<sup>5)</sup> 136.9  $K$ . Die letzten Zahlen, welche sich auf verdünnte Lösungen beziehen, stimmen gut überein; es ist also

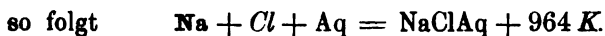
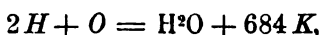
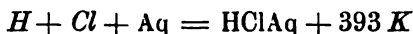
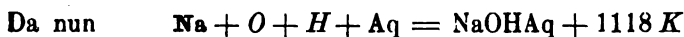
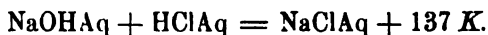
<sup>1)</sup> B. 12, 856. 1879 und ib. 16, 1854. 1883.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

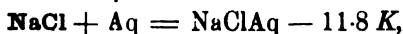
<sup>3)</sup> Pogg. 54, 218. 1841.

<sup>4)</sup> Pogg. 138, 65. 1869.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 437. 1875.



Der Übergang auf festes Chlornatrium wird durch die Lösungswärme desselben vermittelt. Auch diese ist vielfach gemessen worden, von Favre und Silbermann, Chodnew, Thomsen, Berthelot und Winkelmann. Wir benutzen den Wert von Thomsen<sup>1)</sup>



wodurch für die Bildungswärme des festen Chlornatriums sich ergibt



Die Lösungswärme des Chlornatriums hängt in hohem Masse von dem Verhältnis zwischen Salz und Wasser, sowie von der Temperatur ab. Messende Versuche hierüber von grosser Ausdehnung sind von A. Winkelmann<sup>2)</sup> gemacht worden, aus denen ich auszüglich einige Zahlen mitteilen will. Wenn ein Atom Kochsalz in  $n$  Atomen Wasser bei  $0^\circ$  gelöst wird, so erfolgen die Wärmeabsorptionen

| $n$   | $Q_0$    | $t$          | $Q_t$          |
|-------|----------|--------------|----------------|
| 10.1  | — 5.6 K  | $20^\circ 4$ | $Q_t = -4.7 K$ |
| 11.2  | — 6.3 „  | $18^\circ 4$ | — 5.1 „        |
| 12.6  | — 7.0 „  | $35^\circ 5$ | — 3.9 „        |
| 14.1  | — 7.9 „  | $16^\circ 8$ | — 6.2 „        |
| 16.2  | — 8.7 „  | $17^\circ 2$ | — 6.6 „        |
| 19.0  | — 9.5 „  | $46^\circ 4$ | — 3.5 „        |
| 23.1  | — 10.7 „ | $18^\circ 6$ | — 7.9 „        |
| 33.4  | — 11.8 „ | $47^\circ 5$ | — 3.6 „        |
| 40.7  | — 12.9 „ | $19^\circ 3$ | — 9.4 „        |
| 63.0  | — 14.2 „ | $45^\circ 6$ | — 5.1 „        |
| 105.2 | — 15.9 „ | $43^\circ 4$ | — 5.1 „        |

Die Werte nehmen fast auf das Dreifache zu.

Bei steigender Temperatur werden die Lösungswärmen immer kleiner. Ich habe in der vorstehenden Tabelle in dritter Reihe die Temperaturen verzeichnet, bei welchen sich die in vierter Reihe verzeichneten Lösungswärmen ergeben haben. Dieselben sind alle weit kleiner, als die für  $0^\circ$  bestimmten. Nimmt man an, was nahe mit der Wahrheit übereinstimmen wird, dass die Änderung proportional der Temperatur erfolge, so würde z. B. für  $\text{NaCl} + 105.2\text{H}^2\text{O}$  bei  $63^\circ 9$  die Lösungswärme Null

<sup>1)</sup> Th. U. II, 184.

<sup>2)</sup> Pogg. 149, 1. 1873.

werden. Für  $\text{NaCl} + 63.0\text{H}_2\text{O}$  wäre diese Temperatur  $71^{\circ}1$ , für  $\text{NaCl} + 19.0\text{H}_2\text{O}$  wäre sie  $73^{\circ}5$ , sie steigt also mit abnehmender Wassermenge an.

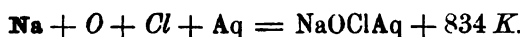
Auch aus den früher mitgeteilten Molekularwärmen der Lösungen von Chlornatrium lässt sich diese Temperatur berechnen. Denn da die Wärmekapazität von Salz und Wasser grösser ist, als die der Lösung, so muss es eine Temperatur geben, bei welcher dieser Wärmeüberschuss den Wärmeverbrauch bei der Lösung deckt. Die Wärmekapazität von  $\text{NaCl} + 100\text{H}_2\text{O}$  z. B. ist  $12.5 + 1800 = 1812.5$  cal. pro Grad, die der Lösung nur 1788, der Unterschied beträgt  $24.5$  cal.  $= 0.245$  K. Da die Lösungswärme bei  $0^{\circ}$   $15.7$  K ausmacht und für jeden Grad um den Unterschied der Wärmekapazitäten kleiner wird, so findet bei  $\frac{15.7}{0.245} =$

$64^{\circ}1$  die Lösungswärme Null statt. Die Zahl steht in bester Übereinstimmung mit der oben für  $105.2\text{H}_2\text{O}$  berechneten,  $63^{\circ}9$ . Auch ist von Berthelot<sup>1)</sup> durch direkte Versuche nachgewiesen worden, dass bei Temperaturen um  $80^{\circ}$  Kochsalz sich ohne Wärmebindung in Wasser löst.

5. **Natriumhypochlorit.** Chlor wird von Natronlauge unter ziemlich starker Wärmeentwicklung absorbiert. Diese ist von Thomsen<sup>2)</sup> und Berthelot<sup>3)</sup> gemessen worden; der erste erhielt im Mittel von drei Versuchen  $246$  K, der zweite, der nur einen Versuch gemacht zu haben scheint,  $253$  K. Wir setzen



In derselben Weise wie früher (S. 220) ergibt sich hieraus die Bildung des Natriumhypochlorits in wässriger Lösung



Da die Bildungswärme des gelösten Chlornatriums  $964$  K beträgt, so folgt, dass das Sauerstoffatom des unterchlorigsauren Salzes unter Entwicklung von  $130$  K abgegeben wird, und eine mit Hilfe dieses Salzes bewerkstelligte Oxydation für jedes Sauerstoffatom um  $130$  K mehr Wärme entwickelt, als wenn die Oxydation mit freiem Sauerstoff stattfände.

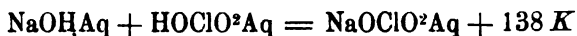
6. **Natriumchlorat.** Die Neutralisationswärme von Chlorsäure und Natron ist von Thomsen<sup>4)</sup> durch Fällung von Baryumchlorat mit schwefelsaurem Natron bestimmt (vergl. S. 147) und gleich der der Salzsäure gefunden worden. Aus

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 3, 30. 1875.

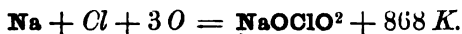
<sup>2)</sup> Pogg. 151, 212. 1874.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 337. 1875.

<sup>4)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.



und der von Berthelot<sup>1)</sup> bestimmten Lösungswärme des Natriumchlorats, — 56 K, folgt unter Rücksicht auf die Bildungswärme der Chlorsäure, 240 K, die des Natriumchlorats



7. **Natriumperchlorat.** Berthelot<sup>2)</sup> hat die Neutralisationswärme gleich 143 K, die Lösungswärme gleich — 35 K gefunden.

8. **Bromnatrium.** Die spezifische Wärme beträgt 0.1384, die Atomwärme 0.143 K.

Von Favre und Silbermann<sup>3)</sup>, Thomsen<sup>4)</sup> und Berthelot<sup>5)</sup> ist sowohl die Neutralisations- wie die Auflösungswärme des Bromnatriums bestimmt worden. Unter Weglassung der älteren Zahlen sind die gefundenen Werte 137.5, resp. 136 und — 1.9, resp. — 2.9 K. Wir benutzen die Werte von Thomsen.

Aus denselben folgt in gewohnter Weise die Bildungswärme des Bromnatriums aus den Elementen



Bromnatrium krystallisiert mit zwei Atomen Wasser. Für die Lösungswärme dieses Salzes fand Thomsen (l. c.) — 47 K, so dass die Bildung der beiden Wasseratome unter Entwicklung von 49 K erfolgt. Ob diese für beide Wasseratome gleich ist, wurde nicht untersucht. Favre und Valson<sup>6)</sup> haben die Lösungswärme + 1.1 K und — 49 K gefunden.

9. **Jodnatrium.** Spezifische Wärme 0.0868, Atomwärme 0.130 K.

Ausser den beim Bromnatrium genannten Autoren hat noch Andrews die Neutralisationswärme von Jodwasserstoff und Natron bestimmt; der Wert kommt, wie schon bemerkt wurde, dem der anderen Haloidwasserstoffsäuren ganz nahe. Für die Lösungswärme fand Berthelot 13 K, Thomsen 12 K. Die Bildungswärme des Salzes beträgt daher



Das mit zwei Atomen Wasser krystallisierende Salz löst sich nach Thomsen unter Wärmeverbrauch, — 40 K, in Wasser auf. Die beiden Atome Krystallwasser sind also unter Austritt von 52 K aufgenommen.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 1882.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419 u. 414. 1853.

<sup>4)</sup> Pogg. 138, 201. 1867 und J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

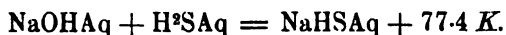
<sup>6)</sup> C. r. 75, 583. 1871.

Die Zahl liegt der entsprechenden für Bromnatrium sehr nahe. Favre und Valson<sup>1)</sup> haben die Lösungswärmen  $+ 18 K$  und  $- 57 K$  gefunden.

10. **Fluornatrium.** Die Neutralisationswärme der Fluorwasserstoffsäure ist von Thomsen<sup>2)</sup> zu  $163 K$  bestimmt worden; sie ist von allen bekannten die grösste. Ein Überschuss von Flusssäure bringt eine Wärmeabsorption von  $2.9 K$  hervor. Diesen Zahlen stehen die später von Guntz für Kali gefundenen sehr nahe. Guntz<sup>3)</sup> hat die Lösungswärme des neutralen Salzes zu  $- 6 K$  bestimmt, die des sauren zu  $- 62 K$ .

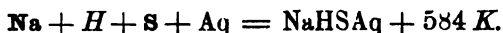
Demnach ist die Bildungswärme des gelösten neutralen Salzes aus den Elementen gleich  $1084 K$ , die des festen gleich  $1090 K$ .

11. **Schwefelnatrium und Natriumsulphydrid.** Nach den Versuchen von Thomsen<sup>4)</sup> existieren in wässriger Lösung die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht, sondern nur die Sulphydride, was schon früher von Rose für die letzteren auf anderem Wege nachgewiesen war. Demgemäss entwickelt sich bei der Einwirkung von Natron auf Natriumsulphydrid keine erhebliche Wärmemenge. Für die Reaktion zwischen Natron und Schwefelwasserstoff fand er



Mit der halben Menge Schwefelwasserstoff werden nur  $39.0 K$  entwickelt; Berthelot<sup>5)</sup> fand  $38.5 K$ .

Die Bildungswärme des gelösten Natriumsulphydrids ist somit



Die Lösungswärme dieser Verbindung hat Sabatier<sup>6)</sup> bestimmt und  $+ 44 K$  gefunden; die Bildungswärme im festen Zustande ist daher  $540 K$ . Derselbe hat ein Hydrat,  $\text{NaHS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelöst und  $- 15 K$  erhalten.

Sabatier hat gleichfalls das Natriumsulfid untersucht. Die wasserfreie, nicht ganz reine Substanz ergab die Lösungswärme  $+ 150 K$ ; daraus folgt die Bildungswärme



Für gelöstes Natriumsulfid ist sie  $1020 K$ .

Eine Reihe verschiedener Hydrate zeigte folgende Lösungswärmen

|                                                       |                  |
|-------------------------------------------------------|------------------|
| $\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$            | $- 167 K$        |
| $\text{Na}_2\text{S}, 5\text{H}_2\text{O}$            | $- 66 \text{ „}$ |
| $\text{Na}_2\text{S}, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | $- 50 \text{ „}$ |

<sup>1)</sup> C. r. 75, 583. 1873.

<sup>2)</sup> Pogg. 138, 208. 1869.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 30. 1884.

<sup>4)</sup> Th. U. I, 262.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 22. 1881.

Wie gewöhnlich werden die ersten Wasseratome unter stärkster Wärmeentwicklung gebunden.

Sabatier zeigte ferner, dass in konzentrierten Lösungen das Natriumsulfid nur teilweise in Sulfhydrid und Hydroxyd zersetzt ist, dass aber bei wachsender Verdünnung der Zerfall bald vollständig wird.

Bei der Untersuchung der Polysulfide ergab sich das Resultat, dass ihre Bildungswärmen nahezu gleich, mit zunehmendem Schwefelgehalt schwach zunehmend sind. Dieselben betragen

$\text{Na}_2\text{S}^2$  gelöst 1034  $K$

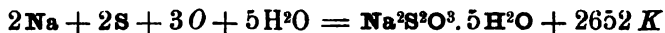
$\text{Na}_2\text{S}^3$  „ 1052 „

$\text{Na}_2\text{S}^4$  „ 1070 „

Da die Bildungswärme des Natriumsulfids 1020 beträgt, so sieht man, dass die Aufnahme des Schwefels mit geringer, der Menge desselben annähernd proportionaler Wärmeentwicklung folgt.

12. **Natriumthiosulfat.** Im dritten Kapitel sind bei Gelegenheit der unterschwefligen Säure bereits die wichtigsten Daten zur Bestimmung der Bildungswärme des Natriumthiosulfats mitgeteilt worden.

Aus der dort gefundenen Bildungswärme der unterschwefligen Säure, 689  $K$ , folgt mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme derselben, 297  $K$ , und die Lösungswärme des Salzes, welche allerdings nur an dem krystallwasserhaltigen,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zu  $-114\ K$  bestimmt wurde, die Bildungswärme des Natriumthiosulfats



Die in der Massanalyse viel angewendete Umwandlung dieses Salzes in Natriumtetrathionat und Jodnatrium entwickelt, wie der direkte Versuch (S. 128) gezeigt hat, eine geringe Wärmemenge; nämlich 80  $K$ .

13. **Natriumsulfit.** Die Neutralisation der schwefligen Säure mit Natron ist von Thomsen<sup>1)</sup> untersucht worden, derselbe fand 290  $K$ . Bei Hinzufügung einer zweiten Molekel der Säure werden noch 27  $K$  mehr entwickelt. De Forcrand<sup>2)</sup> hat (bei 8 bis 10°) 306  $K$  und 27  $K$  gefunden. Derselbe fand die Lösungswärme des wasserfreien Salzes, 25  $K$ , die eines krystallisierten Salzes  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $-111\ K$ .

Die Bildungswärme des gelösten Salzes ist daher 2629  $K$ , die des festen 2605  $K$ .

Das Pyrosulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , löst sich mit  $-52\ K$  und giebt mit Natron 282  $K$ , während das saure Sulfit 275  $K$  giebt; es entsteht also aus jenem unter schwacher Wärmeabsorption. Trotzdem wandelt sich das

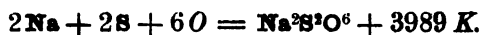
<sup>1)</sup> Pogg. 188, 510. 1869.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 248. 1884.



saure Sulfid ebenso wie das Kalisalz durch Erwärmen der Lösung in Pyrosulfid um.

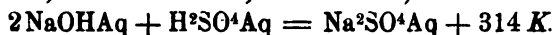
14. Natriumdithionat. Thomsen fand die Neutralisationswärme<sup>1)</sup> gleich 217 K, die Lösungswärme gleich - 54 K. Da die Bildungswärme der Unterschwefelsäure 2796 K beträgt, so folgt die des Natronsalzes



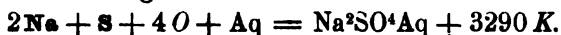
Das Salz mit zwei Atomen Wasser löst sich unter ziemlich starkem Wärmeverbrauch, - 117 K nach Thomsen, auf, so dass die beiden Wasseratome unter Freiwerden von 63 K gebunden werden. Ob sie untereinander verschieden sind, ist nicht bekannt.

15. Natriumsulfat. Spezifische Wärme 0.2312, Atomwärme 0.328 K.

1. Die Neutralisationswärme von Natron und Schwefelsäure ist sehr oft bestimmt worden, von Favre und Silbermann, Andrews, Thomsen (1854 und 1869) und Berthelot<sup>2)</sup>. Thomsen<sup>3)</sup> erhielt



Daraus folgt die Bildungswärme



Die Lösungswärme des Natriumsulfats zeigt eigentümliche Verhältnisse, insofern sie nicht nur von der chemischen Zusammensetzung (dem Wassergehalt), sondern auch vom Zustande des Salzes, ob es geschmolzen oder als staubförmiges Verwitterungsprodukt vorliegt, abhängig ist. Abgesehen von den älteren Angaben von Favre und Silbermann, Graham, Chodnew, die nicht sehr genau sind, ist zuerst der von Thomsen gegebene Wert - 0.6 K zu erwähnen.

Berthelot<sup>4)</sup> erklärte diese Zahl für unrichtig, da er in wiederholten Versuchen einen positiven Wert, etwa 6 K, erhalten habe. Thomsen stellte darauf fest<sup>5)</sup>, dass die Lösungswärme je nach dem Zustande des Salzes veränderlich ist; er fand für

|                                                                                 |         |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|
| geschmolzenes Natriumsulfat                                                     | + 4.6 K |
| aus $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen erhaltenes | + 2.3 „ |
| aus verwittertem Glaubersalz unter Erhitzen erhaltenes                          | + 1.7 „ |

Ferner hat Sp. U. Pickering<sup>6)</sup> diese Verhältnisse eingehend untersucht. Das wasserfreie Salz, welches unterhalb 150° verwittert ist, giebt ebenso wie das durch Erhitzen der bei 33° gesättigten Lösung ausgeschiedene Salz eine Lösungswärme von 0.57 K, während das zur Rotglut erhitzt gewesene 7.6, das geschmolzene 8.6 K giebt. Der Zustand

<sup>1)</sup> Pogg. 138, 512. <sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 437. 1873. <sup>3)</sup> Pogg. 138, 65. 1869.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 28. 1875. <sup>5)</sup> ib. (5) 14, 455. 1878. <sup>6)</sup> J. Chem. Soc. 1884, 686.

des letzteren ist nicht beständig, denn während des Aufbewahrens nimmt die Lösungswärme allmählich ab.

Da die Lösungswärme des Natriumsulfats einen kleinen positiven Wert hat, so lässt sich absehen, dass derselbe bei niederen Temperaturen durch Null in einen negativen übergehen muss, denn die Molekularwärme der Lösung ist wie gewöhnlich kleiner als die von Salz und Wasser. Für die Lösung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$  giebt Thomsen 3574, während die getrennten Bestandteile  $3600 + 33 = 3633$  ergeben; der Unterschied ist 59 cal. oder 0.59 K pro Grad. Das geschmolzene Salz würde also, da die Lösungswärmen bei 18° bestimmt sind, bei 10°, die beiden anderen Präparate bei 14° und 15° die Lösungswärme Null haben und darunter eine negative. Berthelot hat dies durch unmittelbare Versuche auch erwiesen.

Das Natriumsulfat krystallisiert aus wässriger Lösung bei niederen Temperaturen als Glaubersalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , über 30° dagegen mit einem Atom Wasser,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Thomsen<sup>1)</sup> hat die Lösungswärme Q von Salzproben verschiedenen Wassergehaltes bestimmt und dabei folgende Zahlen gefunden; m sind die Atome Wasser auf ein Atom Sulfat, zufolge der Analyse.

|       |         |        |
|-------|---------|--------|
| m = 0 | Q = 4.6 | Q' = 0 |
| 0.83  | — 14.5  | 19.1   |
| 1.10  | — 20.9  | 25.5   |
| 1.73  | — 32.4  | 37.0   |
| 2.35  | — 43.6  | 48.2   |
| 5.34  | — 100.2 | 104.8  |
| 10    | — 187.6 | 192.2  |

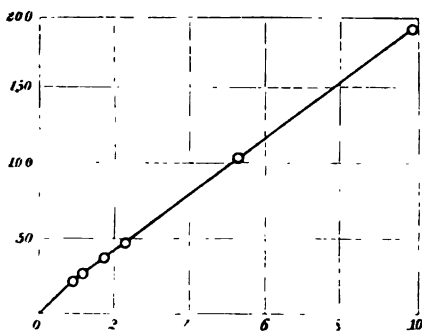


Fig. 5.

Unter Q' sind die Wärmemengen aufgeführt, welche bei der Aufnahme der m Wasseratome durch das wasserfreie Salz entwickelt werden. Trägt man sie als Ordinaten auf, die m als Abscissen, so erhält man eine Kurve Fig. 5, welche von m = 1.10 ab nahezu geradlinig verläuft. Die Wärmetönung ist somit abgesehen vom ersten

Wasseratom proportional der aufgenommenen Wassermenge, oder das zweite bis zehnte Atom werden jedes unter gleicher Energieabgabe aufgenommen.

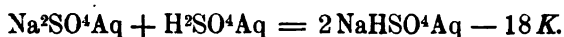
<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 18, 8. 1878.

Durch Rechnung erhält man dasselbe Ergebnis. Dividiert man die Unterschiede der Wärmetönung durch die Unterschiede der Wassermenge, so kommt:

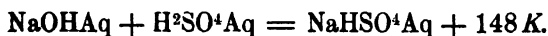
| m          | $\Delta m$ | $\Delta Q$ | Quotient |
|------------|------------|------------|----------|
| 0— 0.83    | 0.83       | 19.1       | 23.0     |
| 0.83— 1.10 | 0.27       | 6.4        | 23.7     |
| 1.10— 1.73 | 0.63       | 11.5       | 18.2     |
| 1.73— 2.35 | 0.62       | 11.2       | 18.1     |
| 2.35— 5.34 | 2.99       | 56.6       | 18.9     |
| 5.34—10.00 | 4.66       | 87.4       | 18.7     |

Zwischen  $m=0$  und  $m=1.1$  ist die Wärmetönung für ein Atom Wasser im Mittel 23.4, von da ab im Mittel 18.5; die Abweichungen überschreiten die Versuchsfehler nicht. Unter der wohlberechtigten Annahme, dass der Wechsel gerade bei  $m=1$  stattfindet, erhält man, da zwischen  $m=1.1$  und  $=10.0$  für jedes Atom Wasser 18.7 K entwickelt werden, für  $m=1.00$   $Q'=23.6$ . Es entwickelt also mit wasserfreiem Natriumsulfat das erste Atom Wasser 23.6 K, die anderen neun Atome jedes 18.7 K; das Wasser ist im Glaubersalz auf zweierlei Art gebunden. In der graphischen Darstellung Fig. 5 wird dasselbe Ergebnis durch Rückwärtsverlängern des geraden Teiles der Kurve bis zur Abscisse  $m=1$  erhalten.

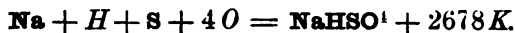
16. **Saures Natriumsulfat.** Weder Favre und Silbermann noch Thomsen bei seinen älteren Versuchen hatten bemerkt, dass Natriumsulfat und Schwefelsäure aufeinander unter merklicher Wärmebindung einwirken. Erst Grahams Arbeiten stellten dies Verhalten fest und später ist es von Thomsen<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup> einer genaueren Untersuchung unterworfen worden. Die Einzelheiten dieser Arbeiten, die weitergehende Zwecke verfolgen, gehören an einen anderen Ort; für das gegenwärtige Bedürfnis soll nur die Reaktion zwischen gleichen Atomen beider Stoffe benutzt werden, für welche Thomsen fand



Daraus folgt



Die Lösungswärme des sauren Sulfats ist nach Berthelot<sup>3)</sup> — 7.6 K, nach Thomsen<sup>4)</sup> — 11.9 K. Benutzen wir die letzte Zahl, so folgt



<sup>1)</sup> Pogg. 138, 65. 1869.

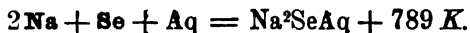
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 30, 514. 1873.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

<sup>4)</sup> Th. U. III, 198.

Bei der Wechselwirkung von Natriumsulfat und Schwefelsäure nach der Formel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4$  findet eine Wärmeentwicklung statt, und zwar 133 K für die angegebene Menge.

17. Selenatrium. Fabre<sup>1)</sup> neutralisierte Natronlösung mit gasförmigem Selenwasserstoff und erhielt dabei 76 K, resp. 167 K. Aus letzterer Zahl ergibt sich die Bildungswärme des gelösten Selenids

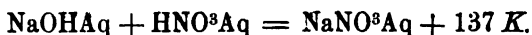


Die Lösungswärme des wasserfreien Selenatriums beträgt + 186 K. Fabre hatte weitere Salze,  $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhalten, deren Lösungswärme er gleich - 220 K, - 106 K und - 79 K bestimmte.

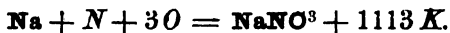
Ein zweites Äquivalent Selenwasserstoff giebt mit Selenatrium dieselbe Wärmeentwicklung, wie das erste. Somit besteht in der Lösung, wie beim Schwefelnatrium, nur das saure Salz  $\text{HNaSe}$ .

18. Natriumnitrat. Spezifische Wärme 0.2782, Atomwärme 0.236 K. Person bestimmte die Schmelzwärme zu - 63.0 cal. für ein Gramm; sie beträgt daher in unseren Einheiten 53.6 K.

Diejenigen Autoren, von denen die Neutralisationswärme des Natrons mit Schwefelsäure bestimmt worden ist, haben alle auch die der Salpetersäure gemessen. Indem ich auf die dort gebrachten Citate verweise, gebe ich hier nur die Zahl von Thomsen



Auch die Lösungswärme des Salzes ist vielfach bestimmt worden, von Favre und Silbermann, Graham, Berthelot und Thomsen. Die beiden letzteren<sup>2)</sup> fanden - 47 und - 50 K; wir benutzen die letzte Zahl und erhalten die Bildungswärme des festen Salzes



Ähnliche ausgedehnte Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur und der Wassermenge auf die Lösungswärme, wie über mehrere andere Salze, hat Winkelmann<sup>3)</sup> auch über das Natriumnitrat ausgeführt. Der allgemeine Charakter der Ergebnisse ist derselbe, wie in früheren Fällen, und besondere Resultate sind nicht zu verzeichnen, so dass ich auf die Mitteilung der Zahlen verzichten darf. Auch einige Messungen von Favre<sup>4)</sup> über die Verdünnungswärme konzentrierter Lösungen brauchen nur citiert zu werden.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 500. 1887.

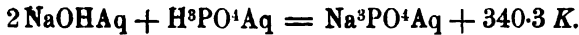
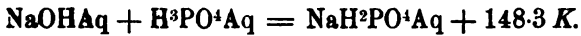
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 21, 329. 1847.

<sup>3)</sup> Pogg. 149, 1. 1873.

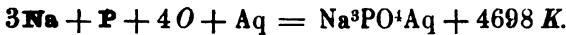
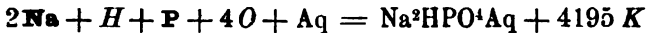
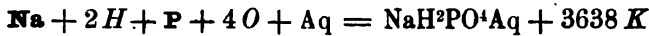
<sup>4)</sup> C. r. 51, 316. 1860.

19. **Natriumphosphat.** Die spezifische Wärme des krystallisierten Salzes  $\text{Na}^2\text{HPO}^4 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$  ist 0.408, die des Pyrophosphats 0.0821, des Metaphosphats 0.217. Die Atomwärmen sind 1.461 K, 0.607 K und 0.221 K.

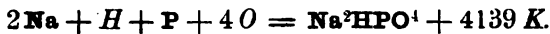
Die Neutralisationsverhältnisse von Phosphorsäure und Natron sind von Favre und Silbermann, Andrews, Thomsen, Berthelot und Luginin untersucht worden. Nach den Bestimmungen von Thomsen<sup>1)</sup> ist die Neutralisationswärme der drei Orthophosphate des Natriums



woraus die Bildungswärme der gelösten Salze folgt



Der Übergang auf das feste Salz ist nur beim Dinatriumphosphat ausführbar, da die anderen Lösungswärmen nicht bekannt sind, während diese wiederholt bestimmt wurde. Favre und Silbermann<sup>2)</sup>, Chodnew<sup>3)</sup> und Thomsen<sup>4)</sup> haben sie gemessen. Der letztere fand sie gleich 56 K; dadurch wird



Das Salz mit 12 Atomen Wasser löst sich unter Wärmebindung, -228 K, auf; auch für zwischenliegende Wassergehalte hat Thomsen<sup>5)</sup> die Lösungswärmen bestimmt. Er fand (vgl. S. 240)

|         |                      |                    |
|---------|----------------------|--------------------|
| $m = 0$ | $Q = 56.4 \text{ K}$ | $Q' = 0 \text{ K}$ |
| 2.02    | — 4.4 „              | 60.8 „             |
| 7.55    | — 128.7 „            | 186.1 „            |
| 9.98    | — 182.7 „            | 239.1 „            |
| 12.00   | — 228.3 „            | 284.7 „            |

Eine Kurve Fig. 6 aus den Koordinaten  $m$  und  $Q'$ , d. h. den mit dem Phosphat verbundenen Wasseratomen und den Wärmemengen, unter deren Austritt sie gebunden sind, zeigt ganz dasselbe Bild, wie beim Natriumsulfat, indem bei  $m = 2$  ein Knick, und sonst ein geradliniger Verlauf stattfindet. Auch die Rechnung zeigt dasselbe; bildet man die

<sup>1)</sup> Pogg. 140, 90. 1870.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 28, 116. 1848.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 18, 5. 1878.

Quotienten der Unterschiede der Wassermengen und der Wärmeentwicklungen, so kommt

| $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Quotient |
|------------|-------------|----------|
| 2.02       | 60.8        | 30.1     |
| 5.53       | 124.3       | 22.5     |
| 2.43       | 54.0        | 22.2     |
| 2.02       | 45.6        | 22.6     |

Die 3 letzten Quotienten sind als konstant zu betrachten. Zwischen  $m=2.02$  und  $m=12.00$  findet die Wärmeentwicklung  $223.9\text{ K}$ ,

also  $20.4$  für jedes Atom statt; für  $m=2.00$  folgt daraus  $Q'=60.4$ , also  $30.2\text{ K}$  pro Atom (s. Fig. 6).

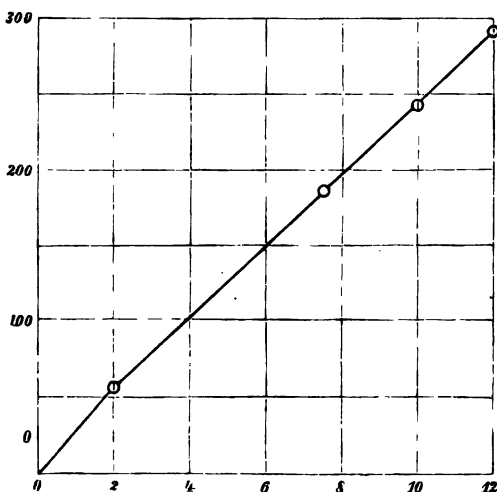


Fig. 6.

Vom Dinatriumphosphat werden also die beiden ersten Atome Wasser unter einer Wärmeentwicklung von zusammen  $60.4\text{ K}$  gebunden; die folgenden zehn unter schwächerer, aber für alle Atome gleicher Wärmeentwicklung von je  $22.4\text{ K}$ . Es soll ausdrücklich bemerkt werden, dass sich bei Thomsens Versuchen das bekannte Salz

mit sieben Atomen Wasser nicht durch eine besondere Wärmeerscheinung erkennen lässt, obwohl die Versuche unter der Voraussetzung unternommen waren, dass dies statthaben würde.

Früher schon hatte Pfaundler<sup>1)</sup> die Lösungswärme des Salzes mit  $10\text{H}_2\text{O}$  und  $7\text{H}_2\text{O}$ , sowie die des wasserfreien Salzes bestimmt. Die Resultate,  $-225\text{ K}$ ,  $-11.3\text{ K}$  und  $54.8\text{ K}$  stimmen recht gut mit Thomsens Zahlen.

20. Natriumhypophosphat. Joly<sup>2)</sup> hat die Neutralisationswärme der Unterphosphorsäure mit Natron gemessen und folgendes gefunden

| $\text{H}^*\text{P}^*\text{O}^*\text{Aq}$ | $\text{NaOHAq}$ | $151\text{ K}$ | Diff. |
|-------------------------------------------|-----------------|----------------|-------|
| 2                                         | "               | 301            | 150 K |
| 3                                         | "               | 427            | 126 " |
| 4                                         | "               | 542            | 115 " |
| 6                                         | "               | 553            | 11 "  |

<sup>1)</sup> B. 1871, 773.

<sup>2)</sup> C. r. 102, 259. 1886.

Während die beiden ersten Äquivalente Natron gleiche Wärmeentwicklung geben, ist diese für das dritte und vierte Äquivalent geringer; das fünfte und sechste bringt nur eine unerhebliche Wirkung hervor.

21. Natriumsulfantimonit. Berthelot<sup>1)</sup> zersetzte eine Lösung von Schwefelantimon in Schwefelnatrium mit Salzsäure und erhielt



woraus sich die Verbindungswärme des Schwefelantimons mit Natriumsulfid gleich 224 K ergibt. Die Zahl ändert sich einigermassen mit der Verdünnung.

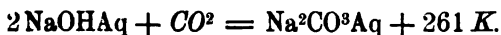
22. Natriumborat. Bereits im vorigen Kapitel sind die Versuche mitgeteilt worden (S. 194), welche Thomsen über die Neutralisation des Natrons mit Borsäure ausgeführt hat.

Ähnliche Messungen hat Berthelot<sup>2)</sup> gemacht. Die Neutralisationswärmen stimmen so nahe mit denen von Thomsen überein, dass ich sie nicht besonders anführe. Bemerkenswert sind aber die sehr starken Wärmetönungen beim Verdünnen der Lösungen von borsauerm Natron. Eine Lösung von  $\text{NaBO}^2$  in 4 l Wasser gab beim Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser — 5.6, mit dem fünffachen — 7.8 K. Noch stärker sind die Wärmeabsorptionen bei den Salzen  $\text{Na}^2\text{O} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3$  und  $\text{Na}^2\text{O} \cdot 3\text{B}^2\text{O}^3$ ; mit dem fünffachen Wasservolum geben diese Lösungen — 14.5 und — 16.6 K<sup>3)</sup>. Diese Erscheinungen illustrieren thermisch die Zerlegung, welche die Borate durch Wasser erfahren, und welche 20 Jahre früher von H. Rose so eingehend studiert worden sind.

Der wasserfreie Borax löst sich nach den Messungen von Favre und Valson<sup>4)</sup> mit + 204 K, der mit  $10\text{H}^2\text{O}$  krystallisierte mit — 314 K in Wasser auf. Thomsen hat für den letzten Körper nur — 259 K gefunden.

23. Natriumkarbonat. Spezifische Wärme 0.2728, Atomwärme 0.289 K

Thomsen<sup>5)</sup> bestimmte die Auflösungswärme der Kohlensäure in verdünnter Natronlösung zu 261 K. Berthelot<sup>6)</sup> fand für Kohlensäure, die zuvor in Wasser gelöst war, 205 K; da die Lösungswärme des Gases 59 K beträgt, so würde für gasförmige Säure 264 K kommen, nahe dem Werte von Thomsen, den wir weiter benutzen werden:



<sup>1)</sup> C. r. 102, 27. 1886.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 463. 1873.

<sup>3)</sup> Bezogen auf ein Äquivalent Natron.

<sup>4)</sup> C. r. 75, 583. 1873.

<sup>5)</sup> Pogg. 140, 516. 1870.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 470. 1873.

Die Lösungswärme des Natriumkarbonats ist, abgesehen von älteren Bestimmungen, von Berthelot<sup>1)</sup> gleich 55 *K*, von Thomsen<sup>2)</sup> 56 *K* gefunden worden. Aus diesen Werten lässt sich leicht die Bildungswärme des Salzes berechnen; sie ergibt sich zu



Natriumkarbonat krystallisiert mit verschiedenen Wassermengen; am bekanntesten ist das Salz mit 10H<sup>2</sup>O, die gewöhnliche Soda, deren Lösungswärme oft bestimmt wurde. Von Interesse sind hier die Versuche von Thomsen<sup>3)</sup>, welche mit Salzen von stufenweise abnehmendem Wassergehalt angestellt wurden, um die Bindungswärmen der verschiedenen Wasseratome zu ermitteln. In mehrfach gebrauchter Darstellung folgen zunächst die experimentellen Werte

| <i>m</i> = *0 | <i>Q</i> = 56.4 | <i>Q'</i> = 0 |
|---------------|-----------------|---------------|
| *1            | 25.1            | 33.9          |
| *2.007        | 0.1             | 56.3          |
| 2.234         | — 4.4           | 60.8          |
| 2.280         | — 5.9           | 62.3          |
| *2.965        | — 19.8          | 76.2          |
| *4.062        | — 43.6          | 100.0         |
| 4.430         | — 50.7          | 107.1         |
| *4.889        | — 63.8          | 120.2         |
| 5.397         | — 74.9          | 130.3         |
| *5.956        | — 82.9          | 139.3         |
| *6.955        | — 106.7         | 163.1         |
| *8.048        | — 127.3         | 183.7         |
| *8.745        | — 139.4         | 195.8         |
| *10.000       | — 161.6         | 218.0         |

Die Unterschiede bilde ich nicht von einer Bestimmung zur anderen, weil sie dann mehrfach zu klein ausfallen würden, sondern zwischen den mit einem Stern bezeichneten Werten, welche möglichst nahe an ganzen Zahlen liegen

| <i>m</i> | $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Quotient |
|----------|------------|-------------|----------|
| 1        | 1          | 33.9        | 33.9     |
| 2        | 1.007      | 21.4        | 21.3     |
| 3        | 0.958      | 19.9        | 20.8     |
| 4        | 1.097      | 23.8        | 21.7     |
| 5        | 0.827      | 20.2        | 24.4     |
| 6        | 1.067      | 19.1        | 17.7     |
| 7        | 0.999      | 23.8        | 23.8     |
| 8        | 1.098      | 20.6        | 18.8     |
| 9        | 0.737      | 12.1        | 16.4     |
| 10       | 1.255      | 22.2        | 17.7     |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 101. 1875.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 18, 10. 1878.



Das erste Wasseratom wird unter Entwicklung von 33.9 K aufgenommen. Vom zweiten bis zum achten eingeschlossen beträgt die Wärmeentwicklung im Mittel 21.1 K, doch steigt sie nicht streng proportional der Wassermenge, sondern verfolgt eine eigentümliche Zickzackbewegung, die sowohl aus der Rechnung wie aus der graphischen Darstellung (Figur 7) hervorgeht. Das fünfte und siebente Atom giebt erheblich mehr Wärme aus, das sechste und achte dafür um so weniger, so dass das Mittel je zweier vom allgemeinen Mittel nicht viel abweicht. Die beiden letzten Wasseratome werden mit erheblich geringerer Wärmeentwicklung, 17.6 K im Mittel, gebunden.

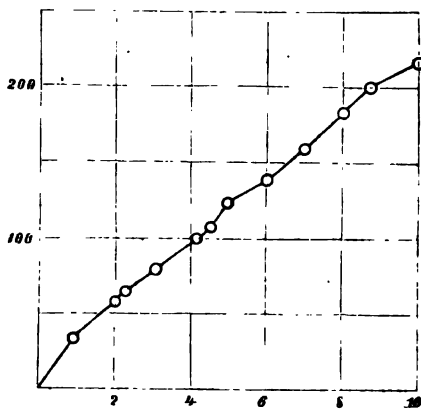


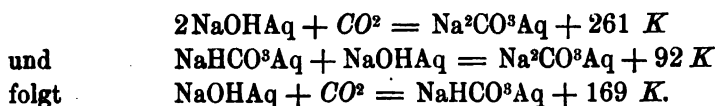
Fig. 7.

Das Verhalten des fünften bis achten Wasseratoms ist sehr merkwürdig. Aus den Zahlen würde folgen, dass beim fortlaufenden Verwittern Wasser, welches unter stärkerer Wärmeentwicklung gebunden ist, früher entweicht, als solches mit geringerer Wärmeentwicklung, ein den später zu besprechenden Beziehungen zwischen Dampfdruck und latenter Verdampfungswärme gegenüber unverständliches Verhalten.

Freilich besteht eine grosse Unsicherheit über die Beschaffenheit der von Thomsen untersuchten Präparate. Dieselben waren durch Verwittern des Salzes mit 10 H<sub>2</sub>O erhalten worden, und man kann nicht sagen, ob sie lauter Gemenge oder zum Teil auch einheitliche Stoffe waren. Auch muss zugegeben werden, dass zwei unter verschiedenen Umständen erhaltene Präparate von gleichem Wassergehalt verschiedene Lösungswärme zeigen können, je nachdem das Wasser verschieden von den Gemengeanteilen gebunden ist. Alle diese Fragen verdienen eine eingehende experimentelle Prüfung, bevor derartige Messungen eine ausreichende Deutung erfahren können. Versuche in dieser Richtung sind unter Pfundlers Leitung von Hammerl<sup>1)</sup> begonnen worden und haben gezeigt, dass es in der That äusserst schwer ist, wohl definierte Hydrate zu gewinnen. Endgültige Ergebnisse lassen sich nicht anführen.

<sup>1)</sup> Wien. Monatsh. 8, 419. 1882.

24. **Saures Natriumkarbonat.** Thomsen<sup>1)</sup> versetzte eine Lösung von Natriumbikarbonat mit einer äquivalenten Natronmenge und erhielt 92 *K*. Aus der früheren Gleichung



Berthelot<sup>2)</sup> fand für die entsprechende Reaktion mit gelöster Kohlensäure 111 *K*, also für gasförmige 170 *K*.

Die Lösungswärme ist von Berthelot zu — 43 *K* bestimmt worden. Die Bildungswärme des festen Salzes beträgt daher



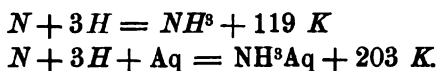
Das Salz wird fabrikmässig durch Überleiten von Kohlensäureanhydrid über teilweise entwässerte Soda hergestellt. Gehen wir von  $\text{Na}^2\text{CO}^3\cdot\text{H}_2\text{O}$  aus, dessen Bildungswärme sich zu 3444 *K* beziffert, so berechnet sich leicht



Bei der Zersetzung des Bikarbonats in der Hitze wird die entsprechende Wärmemenge verbraucht, zu der sich noch die zur Trennung des Wassers vom Karbonat erforderliche, 34 *K*, und die latente Dampfwärme des Wassers, 97 *K*, addieren.

### § 3. Ammoniumverbindungen.

Nachdem im dritten Kapitel (S. 139) die Bildungswärme des Ammoniaks und die unmittelbar mit derselben in Beziehung stehenden Daten abgehandelt worden sind, soll hier im Anschluss an die Salze des Kaliums und Natriums das Nötige über die Ammoniumsalze zusammengestellt werden. Die Grundlagen der weiteren Rechnungen bilden die Bildungswärmen



1. **Chlorammonium.** Spezifische Wärme 0.373, Atomwärme 0.200 *K*.

Durch Vereinigen von Chlorwasserstoff und Ammoniak fanden Favre und Silbermann<sup>3)</sup> eine Wärmeentwicklung von 743.5 cal. pro Gramm, also 473 *K*. Die Zahl ist ziemlich viel zu hoch. Raabe<sup>4)</sup> hat später 445 *K*, der Wahrheit sehr nahe kommend, gefunden.

<sup>1)</sup> Th. U. I, 259.

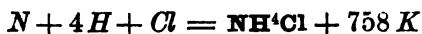
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 470. 1873.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 420. 1853.

<sup>4)</sup> Rec. trav. 1. 185, 1882.

Sicherer ist die Ableitung der Bildungswärme durch die Neutralisation in wässriger Lösung. Der Vorgang ist vielfach gemessen worden, schon von Hess, sodann von Andrews, Favre und Silbermann, später von Thomsen<sup>1)</sup> und von Berthelot<sup>2)</sup>. Ersterer fand 123 K, letzterer 124.5 K.

Auch die Lösungswärme weist vielfache Bestimmungen auf, Chodnew, Graham, Favre und Silbermann, Thomsen, Winkelmann und Berthelot sind hier zu nennen. Thomsen<sup>3)</sup> giebt — 39 K, Berthelot (l. c.) — 40 K. Die Bildungswärme wird auf Grundlage der Thomsenschen Werte

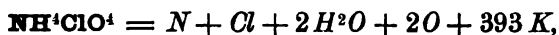


und in wässriger Lösung 719 K.

Die Neutralisationswärme des Chlorammoniums weist die Besonderheit auf, dass sie infolge einer Kompensation der Wärmekapazitäten sich mit der Temperatur so gut wie gar nicht ändert. Thomsen hat das<sup>4)</sup> sowohl aus den Wärmekapazitäten der Lösungen abgeleitet, wie auch durch direkte Versuche bestätigt.

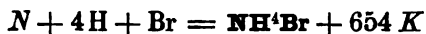
Über die Änderung der Lösungswärme des Chlorammoniums mit der Temperatur und der Wassermenge hat Winkelmann<sup>5)</sup> ausführliche Messungen gemacht, aus denen indessen sich keine einfachen Ergebnisse ableiten lassen.

2. **Ammoniumperchlorat.** Die Neutralisationswärme ist nach Berthelots<sup>6)</sup> Messungen 129 K, die Lösungswärme — 64 K; daraus folgt die Bildungswärme aus den Elementen zu 783 K. Das Salz zerfällt leicht, ist aber nicht explosiv; der Zersetzung entspricht



wenn man das Wasser dampfförmig annimmt.

3. **Bromammonium.** Die Neutralisationswärme von Bromwasserstoff und Ammoniak ist nie bestimmt worden, lässt sich aber mit grosser Sicherheit gleich der des Chlorammoniums setzen. Die Lösungswärme bestimmte Thomsen zu — 44 K. Man findet daraus die Bildungswärme



und 610 K in wässriger Lösung.

<sup>1)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 440. 1872.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.

<sup>4)</sup> Th. U. I, 68.

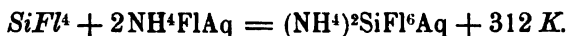
<sup>5)</sup> Pogg. 149, I. 1873.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 218. 1882.

4. **Jodammonium.** Von Andrews liegt allerdings eine Bestimmung der Neutralisationswärme vor, sicherer aber ist die Annahme, dass dieselbe gleich der des Chlorammoniums ist. Für die Lösungswärme fand Thomsen  $-35\text{ K}$ ; die Bildungswärme ist 493, resp. 458  $\text{K}$ .

5. **Fluorammonium.** Guntz<sup>1)</sup> fand für die Neutralisationswärme 152  $\text{K}$ ; die Lösungswärme hat Favre zu  $-15\text{ K}$  bestimmt.

6. **Kieselfluorammonium.** Durch Einleiten von Fluorsiliciumgas in eine Fluorammoniumlösung erhielt Truchot<sup>2)</sup>



Die Lösungswärme des festen Kieselfluorammoniums ist  $-42\text{ K}$ .

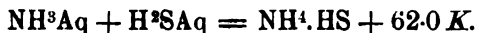
Leitet man Fluorsilicium in Ammoniak, so bildet sich Fluorammonium und gefällte Kieselsäure



Die Neutralisationswärme der Kieselflussäure mit Ammoniak ist 272  $\text{K}$ . Ein Überschuss von Ammoniak bildet Fluorammonium und freie Kieselsäure, ähnlich der von J. Thomsen studierten Reaktion mit Kali. Die Wärmetönung ist

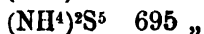
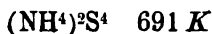


7. **Schwefelammonium.** Ammoniak bildet ebenso wie Kali und Natron in wässriger Lösung nur ein Sulfhydrid mit der Wärmetönung nach Thomsen<sup>3)</sup>



Die doppelte Ammoniakmenge giebt 63.4, also keine erhebliche Mehrentwicklung von Wärme. Berthelot<sup>4)</sup> fand 62  $\text{K}$ .

Sabatier<sup>5)</sup> hat die von Fritzsche entdeckten Polysulfide des Ammoniaks untersucht, indem er sie mit Salzsäure und Jod zersetzte. Es gilt für dieselben das gleiche, was für die Polysulfide des Kaliums und Natriums gefunden wurde: die Bildungswärme ist von der Schwefelmenge nicht sehr abhängig; sie beträgt für



Auch die Lösungswärmen der drei Verbindungen sind nahezu gleich, nämlich folgeweise  $-82$ ,  $-84$  und  $-86\text{ K}$ .

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 34. 1884.

<sup>2)</sup> Th. U. I, 264.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 73. 1871.

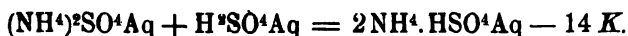
<sup>4)</sup> C. r. 100, 794. 1885.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

8. Ammoniumsulfat. Die beim Chlorammonium genannten Autoren haben auch die Neutralisationswärme des Sulfats bestimmt, und es sollen auch hier nur die Zahlen von Thomsen und Berthelot (l. c.) angegeben werden; dieselben betragen 282 K und 291 K. Auch die Lösungswärme ist vielfältig gemessen worden; die beiden eben genannten Autoren geben — 24 und — 26 K. Die Bildungswärme wird darnach

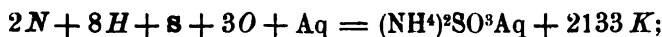


Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Sulfat entsteht Bisulfat unter Wärmeabsorption in der Lösung. Thomsen fand



9. Ammoniumsulfat. Eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure ergab<sup>1)</sup> mit einem Äquivalent Ammoniak 148 K, mit zweien 254 K; das zweite Äquivalent giebt also 106 K. Ein Überschuss von Ammoniak bringt keine merkliche Wirkung (+ 2 K) hervor. Das neutrale Salz  $(NH^4)_2SO^3.H^2O$  löst sich mit — 54 K; das entwässerte Salz giebt nur — 15 K.

Die Bildungswärme des gelösten Salzes folgt daraus



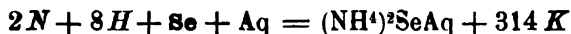
die des festen, wasserfreien Salzes ist 2118 K.

Das Ammoniumpyrosulfat  $(NH^4)_2S^2O^5$  löst sich mit — 73 K.

Hartog<sup>2)</sup> fand die Lösungswärme des wasserhaltigen Ammoniumsulfits — 43 K.

10. Selenammonium. Die Neutralisationswärme des gelösten Ammoniaks mit gasförmigem Selenwasserstoff ist von Fabre<sup>3)</sup> zu 160 K für  $H^2Se + 2NH^3$  bestimmt worden. Gelöster Selenwasserstoff gab 66 K, was mit der Lösungswärme des Selenwasserstoffs, 93 K, die fast identische Zahl 159 K giebt. Eine zweite Molekel gelösten Selenwasserstoffes gab 70 K, nahe der ersten Zahl 66 K, unter Bildung des Ammoniumselenhydrids. In fester Gestalt war das neutrale Selenid nicht zu erhalten, wohl aber die saure Verbindung,  $NH^4.HSe$ . Die Lösungswärme der letzteren ist — 50 K.

Die Bildungswärme des neutralen Selenammoniums ist nach diesen Daten



für krystallinisches Selen. Die des festen sauren Salzes ist 160 K, des gelösten 110 K.

<sup>1)</sup> De Forcrand, A. ch. ph. (6) 11, 277. 1887.

<sup>2)</sup> C. r. 104, 1793. 1887.

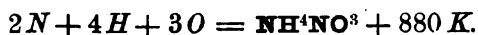
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 491. 1887.

11. **Ammoniumnitrit.** Berthelot<sup>1)</sup> fällte Baryumnitrit mit Ammoniumsulfat. Die Einzelheiten des Versuchs sind leider nicht angegeben; er berechnet die Neutralisationswärme auf 91 K.

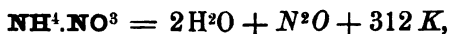
Die Lösungswärme des Salzes beträgt — 47.5 K.

Über die Bildungswärme finden sich früher (S. 142) die nötigen Angaben, da dieses Salz zur Bestimmung der Bildungswärme der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen gedient hat.

12. **Ammoniumnitrat.** Die Neutralisationswärme ist von Hess, Andrews, Favre und Silbermann, Thomsen und Berthelot gemessen worden; die beiden letzten fanden 123 K, resp. 126 K. Die Lösungswärme ist ebenfalls sehr oft untersucht worden; die beiden letztgenannten Autoren geben — 63 K und — 62 K. Daraus folgt die Bildungswärme



Das Salz zerfällt beim Erhitzen in Stickoxydul und Wasser. Die entsprechende Wärmetönung beträgt



ist also ziemlich hoch. Sie würde indessen um die Bildungswärme des Stickoxyduls höher sein und 487 K betragen, wenn der Zerfall in Wasser, Sauerstoff und Stickstoff erfolgte.

Die Lösungswärme des in Wasser äusserst leicht löslichen Salzes ist von der Wassermenge in hohem Masse abhängig. Schon Graham hat darüber Versuche angestellt. Später sind solche von Favre<sup>2)</sup> und Winkelmann<sup>3)</sup>, zuletzt von Thomsen<sup>4)</sup> durchgeführt worden, ohne dass sich formulierbare Ergebnisse daraus gewinnen liessen.

13. **Ammoniumborat.** Als Beispiel für die Verbindung einer schwachen Säure mit einer schwachen Basis hat Berthelot<sup>5)</sup> das borsaure Ammoniak untersucht. Es gab eine Lösung von einem Äquivalent Ammoniak mit B<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, in 41 gelöst, 89.3 K. Auf Zusatz eines zweiten Äquivalents Ammoniaks wurden noch 26.2 K entwickelt, ein drittes gab noch + 10.5 K. Die Lösungen zeigten beim Verdünnen starke Wärmeabsorptionen; die erste, von 4 auf 201 verdünnt, — 21.7 K, eine Zahl, die die entsprechende Wärmeabsorption bei der Verdünnung des Natriumborats, — 7.8, weit übertrifft. Die Erscheinungen rühren von einer schnell vorschreitenden Zersetzung des Salzes durch das Lösungswasser her.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 145. 1875.

<sup>2)</sup> C. r. 51, 316. 1860.

<sup>3)</sup> Pogg. 149, 1. 1873.

<sup>4)</sup> Th. U. III, 96.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 465. 1873.

14. **Ammoniumkarbonat.** Kohlensäure und Ammoniak in wässriger Lösung geben bei der Neutralisation<sup>1)</sup> 53·5 *K* für gleiche Äquivalente. Ammoniumbikarbonat entwickelte mit Salzsäure zersetzt 33·2 *K*, so dass, da die Neutralisationswärme der letzteren 124·5 *K* beträgt, für die Bildung des Bikarbonats 91·3 *K* bleiben; die Zahlen gelten für so verdünnte Lösungen, dass die Kohlensäure in Lösung verbleibt, für solche von halbnormaler Konzentration steigt der Wert auf 97·3 *K*. Ammoniak wirkt auf das Bikarbonat unter Entwicklung von 26·2 *K* ein, woraus für die Neutralisation zu neutralem Ammoniaksalz für zwei Äquivalente sich 130·4 *K*, also 65·2 *K* für ein Äquivalent ergeben. Der Wert ist höher, als der direkt gefundene, 53·5 *K*, doch bezieht sich jener auf eine viel grössere Verdünnung.

Eine Vermehrung der Kohlensäuremenge über das Bikarbonat hinaus bringt keine merkliche thermische Wirkung mehr hervor. Wohl aber wirkt ein Überfluss von Ammoniak. Ein Atom (gleich zwei Äquivalenten) Kohlensäure entwickelt mit

|                               |                 |               |                      |
|-------------------------------|-----------------|---------------|----------------------|
| 1                             | NH <sup>3</sup> | 97·3 <i>K</i> | 110 H <sup>2</sup> O |
| 1 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> | „               | 109·4 „       | 146 „                |
| 2                             | „               | 123·5 „       | 220 „                |
| 3                             | „               | 132·4 „       | 330 „                |
| 4                             | „               | 136·2 „       | 440 „                |
| 5                             | „               | 139·2 „       | 550 „                |
| 6                             | „               | 140·4 „       | 660 „                |
| 7                             | „               | 140·7 „       | 770 „                |

In dritter Reihe sind die Wassermengen angegeben, in deren Gegenwart die Reaktion erfolgt. Man sieht, dass das neutrale Karbonat in der Lösung teilweise zersetzt ist und durch den Überschuss des Ammoniaks fortschreitend zurückgebildet wird. Unter der Annahme, dass der Unterschied der wirklichen Neutralisationswärme des Ammoniumkarbonats und des Natriumkarbonats also gleich ist dem Unterschiede der Neutralisationswärme beider Basen mit Salzsäure, berechnet Berthelot die wirkliche Neutralisationswärme des Ammoniumkarbonats auf 88 *K*.

#### § 4. Lithium und seine Verbindungen.

1. **Lithium.** Die spezifische Wärme des Lithiums ist 0·941, seine Atomwärme 0·066 *K*. Die Zahl erscheint für ein Element mit so kleinem Atomgewicht auffällig gross und verdient geprüft zu werden, um so

<sup>1)</sup> Berthelot, A. ch. ph. (4) 29, 474. 1873.

mehr als die Versuchsanordnung von Regnault in diesem Falle nicht viel Zutragen erweckt.

2. **Lithion.** Thomsen<sup>1)</sup> schloss Lithiumdraht in einen Cylinder von Platindraht und brachte diesen in das Wasser des Kalorimeters. In drei Versuchen ergab sich nach Anbringung der Korrektur für den mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdampf



Es wird also  $\text{Li} + O + H + \text{Aq} = \text{LiOHAq} + 1174 K.$

Die Zahl steht der entsprechenden für Kalium, 1165 *K*, nahe; auch die für Natrium, 1118 *K*, ist nicht sehr weit davon entfernt.

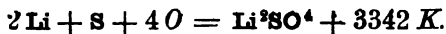
3. **Chlorlithium.** Die Bestimmung der Neutralisationswärme des Lithions mit Salzsäure von Thomsen ist bereits erwähnt worden (S. 209); sie ergab dieselbe Zahl, wie die anderen Alkalien, nämlich 138 *K*. In Bezug auf die Lösungswärme des Chlorids zeigt das Lithium, wie auch in vielen anderen Beziehungen, seine Annäherung an die Erdalkalien, denn diese ist positiv, während die der Alkalichloride stets negativ ist. Thomsen<sup>2)</sup> fand sie gleich 84 *K*. Hieraus berechnet sich wie gewöhnlich



Für das Bromid und Jodid kann man unbedenklich dieselben Neutralisationswärmen voraussetzen, welche das Chlorid gegeben hat, und die entsprechenden Bildungswärmen in wässriger Lösung berechnen; sie ergeben sich zu 913 und 761 *K*. Im festen Zustande sind die Salze von Bodisko<sup>3)</sup> untersucht worden, und haben die Lösungswärmen 114 *K* und 149 *K* ergeben.

Endlich hat E. Petersen<sup>4)</sup> die Neutralisationswärme des Lithions mit Flusssäure gemessen und 164.0 *K* gefunden. Ein Überschuss von Säure giebt merkwürdigerweise keine Wärmeabsorption, wie in den anderen Fällen.

4. **Lithiumsulfat.** Auch für Schwefelsäure ist die Neutralisationswärme des Lithions der der übrigen Alkalien gleich und hat den Wert 313 *K*. Die Lösungswärme des Sulfats fand Thomsen<sup>5)</sup> gleich — 60 *K*, Pickering<sup>6)</sup> fand — 65 *K*, so dass die Bildungswärme des Sulfats beträgt



<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 233. 1875.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 233. 1875.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 482. 1889.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 386. 1889.

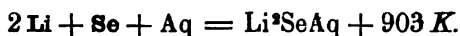
<sup>5)</sup> Th. U. III, 199.

<sup>6)</sup> Journ. Chem. Soc. 1885, 98.

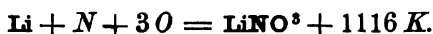


Ferner bestimmte Thomsen die Lösungswärme des Salzes  $\text{Li}^*\text{SO}^4\text{H}^*\text{O}$  zu 34 K; die Bindungswärme des Krystallwassers beträgt somit 26 K.

5. Selenlithium. Fabre<sup>1)</sup> erhielt beim Einleiten von Selenwasserstoff in konzentrierte Lithionlösung Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Li}^*\text{Se}\cdot 9\text{H}^*\text{O}$ , welche sich mit  $-122\text{ K}$  in Wasser lösten. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in verdünnte Lithionlösung ergab sich die Neutralisationswärme zu 169 K. Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Salzes



6. Lithiumnitrat. Thomsen hat die Neutralisationswärme der Salpetersäure mit Lithion nicht bestimmt; es ist indessen kein Zweifel, dass dieselbe von der der Salzsäure, 138 K, nicht verschieden ist. Unter dieser Voraussetzung, und unter Benutzung der gleichfalls von Thomsen<sup>2)</sup> bestimmten Lösungswärme des Nitrats, 3 K, folgt die Bildungswärme desselben



Für das Zeichen der Lösungswärme gilt gleichfalls die Bemerkung, welche beim Chlorid gemacht wurde.

7. Lithiumkarbonat. Die Neutralisationswärme ist von Müller<sup>3)</sup> zu 204 K für das Karbonat und 116 K für das Bikarbonat bestimmt worden.

## § 5. Baryum und seine Verbindungen.

1. Baryum. Das Element ist in freiem Zustande nicht gut bekannt, speziell seine Wärmekapazität ist nie gemessen worden.

2. Baryt. Die Bildungswärme der Baryumverbindungen aus ihren Elementen lässt sich nicht berechnen, da keine vom metallischen Baryum ausgehende oder zu demselben führende Reaktion thermisch gemessen worden ist. Dagegen liegen mehrere Untersuchungen über die Lösungs- und Verbindungswärme des Baryumoxyds,  $\text{BaO}$ , vor.

Berthelot<sup>4)</sup> hat Baryumoxyd in verdünnter Salzsäure gelöst und dabei 556 K beobachtet. Da eine Lösung von Baryt mit Salzsäure 278 K giebt, so folgt die Lösungswärme des Oxyds zu 278 K. Dieser Wert ist von Thomsen<sup>5)</sup> in Zweifel gezogen worden. Das Oxyd wird bei seiner Darstellung (Glühen des Nitrats) sehr leicht kohlensäure-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 495. 1887.

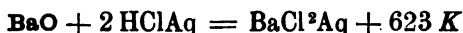
<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 133. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 517. 1888.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 532. 1875.

<sup>5)</sup> Th. U. III, 260.

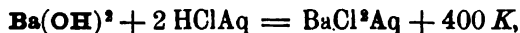
haltig, und da Baryumcarbonat mit Salzsäure nur etwa den zehnten Teil der Wärme entwickelt, die das Oxyd giebt, so hat eine derartige Verunreinigung einen sehr grossen Einfluss. Thomsen analysierte deshalb seine Präparate und brachte eine Korrektion wegen des Gehaltes an Carbonat an; er fand



und da  $\text{Ba(OH)}^2\text{Aq} + 2 \text{HClAq} = \text{BaCl}^2\text{Aq} + 278 \text{ K},$

so folgt  $\text{BaO} + \text{Aq} = \text{Ba(OH)}^2\text{Aq} + 345 \text{ K}.$

Baryumhydroxyd ist gleichfalls von Berthelot<sup>1)</sup> wie von Thomsen<sup>2)</sup> untersucht worden, und zwar auf demselben Wege. Der erste fand die Neutralisationswärme 380 K, die Lösungswärme somit 102 K. Thomsen nahm gleichfalls auf einen Gehalt an Karbonat Rücksicht und fand



also  $\text{Ba(OH)}^2 + \text{Aq} = \text{Ba(OH)}^2\text{Aq} + 122 \text{ K}$

und für den Übergang des Oxyds in das Hydroxyd



Ein Hydrat  $\text{Ba(OH)}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$  ist von de Forcrand<sup>3)</sup> untersucht worden. Die Lösungswärme ist 87 K, die Bindungswärme des Wassers somit nur 15 K.

Über den Krystallwassergehalt der Barytkrystalle, die sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen ausscheiden, sind die Messungen und Meinungen verschieden. Berthelot<sup>4)</sup> fand in demselben  $9 \text{ H}^2\text{O}$ , während Thomsen<sup>5)</sup> einen Wassergehalt von  $8 \text{ H}^2\text{O}$  gefunden hat. Die Lösungswärme in Salzsäure bestimmte der erstere zu 126 K, der zweite zu 127 K, also sehr nahe übereinstimmend, so dass beide Forscher offenbar denselben Stoff unter den Händen gehabt haben. Daraus ergibt sich, wenn wir uns an die Zahlen von Thomsen halten, die Lösungswärme — 152 K; die Aufnahme des Krystallwassers bedingt eine Wärmeentwicklung von 275 K.

Thomsens Versuche, reines, insbesondere quecksilberfreies Baryum zu kalorimetrischen Versuchen darzustellen, führten zu keinem Ergebnis; quecksilberhaltiges Metall aber zu benutzen, geht nicht an, da bei der Verbindung des Baryums mit dem Quecksilber sehr beträchtliche Wärmemengen entwickelt werden, wie durch Versuche mit Amalgam von ver-

<sup>1)</sup> ib.

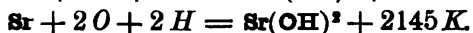
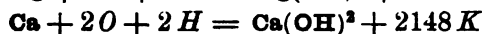
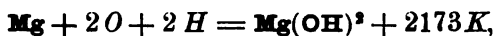
<sup>2)</sup> ib. 262.

<sup>3)</sup> C. r. 103, 60. 1886.

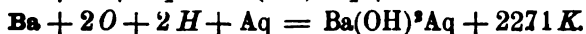
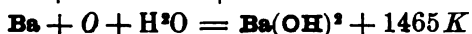
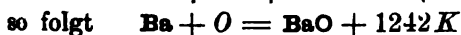
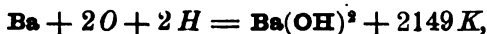
<sup>4)</sup> ib.

<sup>5)</sup> Th. U. III, 262.

schiedenem Gehalt festgestellt wurde. Indessen gelangt man durch folgenden Vergleich <sup>1)</sup> zu einem ziemlich wahrscheinlichen Wert für die Oxydationswärme. Dieselbe beträgt nämlich für die dem Baryum nahe stehenden Metalle



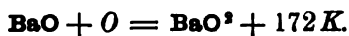
Die Werte liegen alle sehr nahe, so dass es wahrscheinlich ist, dass auch das Baryum einen gleichen Wert zeigen wird. Diese Wahrscheinlichkeit wird noch dadurch erhöht, dass aus Versuchen mit unreinem Baryum, welche zu kleine Zahlen geben mussten, etwa 1940 *K* für die Bildung des Hydroxyds folgt. Setzt man somit hypothetisch mit Thomsen



3. **Baryumhyperoxyd.** Wasserfreies Baryumhyperoxyd, in verdünnter Salzsäure aufgelöst, entwickelt nach Berthelot <sup>2)</sup>



Da Baryumoxyd 623 *K* mit Salzsäure giebt, und Wasserstoffhyperoxyd beim Zerfall 231 *K* entwickelt, so folgt



Das Hyperoxyd bildet sich unter ziemlich starker Wärmeentwicklung. Nimmt man die hypothetische Bildungswärme des Baryumoxyds an, so ist



Berthelot untersuchte ferner das Hydrat  $\text{BaO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ . Beim Lösen in verdünnter Salzsäure gab es 35 *K*; die 7 Wasseratome sind daher mit 185 *K*, also durchschnittlich mit 26 *K* pro Atom gebunden. Ein anderes Hydrat, welches aus der Doppelverbindung mit Wasserstoffhyperoxyd entstanden war <sup>3)</sup>,  $\text{BaO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ , gab mit Salzsäure 191 *K*. Die

<sup>1)</sup> ib. 263.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 210. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 153. 1880.

Bindungswärme dieser ersten Wassermolekel ist verhältnismässig gering, 29 K. Ferner wurde ein Hydrat  $\text{BaO} \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$  erhalten, welches mit Salzsäure 38 K gab. Die Zahl kommt dem früher erwähnten mit 7 Wasser auffällig nahe. Berthelot bezweifelt daher in seiner späteren Arbeit die Existenz desselben.

Die von Schöne entdeckte Verbindung des Baryumhyperoxyds mit Wasserstoffhyperoxyd,  $\text{BaO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$ , gab mit verdünnter Salzsäure 118 K; die Verbindung zwischen beiden Hyperoxyden erfolgt also unter Entwicklung von 102 K.

4. Chlorbaryum. Spezifische Wärme 0.0896, Atomwärme 0.186 K.

Wenn wir die oben als wahrscheinlich dargelegte Bildungswärme des Baryumhydroxyds als richtig annehmen, so folgt aus der Neutralisations- und Lösungswärme des Chlorbaryums die Bildungswärme desselben. Erstere ist von Andrews<sup>1)</sup>, Favre und Silbermann<sup>2)</sup>, Thomsen<sup>3)</sup> und Berthelot<sup>4)</sup>, letztere von denselben Autoren ausser Andrews, von Chodnow<sup>5)</sup> und Favre und Valson<sup>6)</sup> bestimmt worden. Thomsen fand die Neutralisationswärme 278 K, Berthelot 279 K; die Lösungswärme wurde zu 21 und 16 K gefunden. Wir benutzen Thomsens Zahlen und erhalten die Bildungswärme des Chlorbaryums



Die Lösungswärme des Salzes mit zwei Atomen Krystallwasser ist von den genannten Autoren gleichfalls bestimmt worden. Von ihnen fand Thomsen — 48 K, Berthelot — 52 K. Thomsen hat ausserdem untersucht, ob die beiden Wasseratome mit gleicher Wärmeentwicklung gebunden werden. Aus den Messungen

| $m = 0$ | $Q =$  | $Q' = 0$ |
|---------|--------|----------|
| 1.005   | — 10.5 | 31.2     |
| 0.941   | — 9.6  | 30.3     |
| 2.080   | — 49.3 | 70.0     |

folgt unmittelbar, dass beiden Atomen verschiedene Wärmemengen entsprechen, und zwar giebt das erste 31, das zweite 39 K aus.

André<sup>7)</sup> untersuchte ein Oxychlorid  $\text{BaCl}^2 \cdot \text{BaO} \cdot 8 \text{H}^2\text{O}$ , welches beim Auflösen in Salzsäure 197 K gab. Die Bildung aus  $\text{BaO} \cdot 8 \text{H}^2\text{O}$  und  $\text{BaCl}^2$  gäbe eine Wärmeentwicklung von 447 K. Die Bildung aus

<sup>1)</sup> Pogg. 54, 219. 1841.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 414. 1858.

<sup>3)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 581. 1875.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 28, 116. 1843.

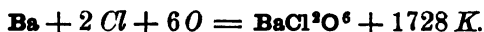
<sup>6)</sup> C. r. 75, 583. 1873.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 71. 1884

Barytkrystallen und wasserfreiem Chlorbaryum würde dagegen etwa  $-50 K$  verbrauchen.

Die Verbindung  $BaCl^2 \cdot BaO \cdot 3 H^2O$ , die man vielleicht als  $BaO^2H^2 \cdot BaCl^2 \cdot 2 H^2O$  ansehen kann, gab, auf die drei Komponenten bezogen,  $334 K$  als Bildungswärme, auf Hydroxyd und Chlorbaryum mit 2 Wasser bezogen nur  $61 K$ .

5. **Baryumchlorat.** Die Neutralisationswärme ist von Thomsen durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure bestimmt worden (vgl. S. 210) und fand sich gleich  $280 K$ . Die Lösungswärme hat Berthelot<sup>1)</sup> zu  $-67 K$  festgestellt. Daraus ergibt sich die Bildungswärme



Wie der Vergleich mit Chlorbaryum lehrt, erfolgt die Zersetzung in Sauerstoff und Chlorbaryum unter namhafter Wärmeentwicklung.

Die Lösungswärme des Salzes mit einem Atom Krystallwasser ist nach Thomsen<sup>2)</sup>  $-112$ , nach Berthelot (ib.)  $-115 K$ ; das Wasseratom wird also unter ziemlich starker Wärmeentwicklung,  $45$ , resp.  $48 K$ , aufgenommen.

6. **Baryumperchlorat.** Berthelot bestimmte die Neutralisationswärme zu  $2 \times 145 K$ , die Lösungswärme zu  $-18 K$ .

7. **Brombaryum.** Die Neutralisationswärme des Brombaryums ist nicht bestimmt worden, doch lässt sie sich mit grösster Wahrscheinlichkeit gleich der des Chlorbaryums annehmen. Die Lösungswärme hat Thomsen<sup>3)</sup> gemessen; sie ist positiv und beträgt  $50 K$ . Daraus ergibt sich die Bildungswärme



Die Lösungswärme des Salzes  $BaBr^2 \cdot 2 H^2O$  fand Thomsen (ib.) gleich  $-41 K$ , so dass die Bindungswärme der beiden Wasseratome  $91 K$  ausmacht. Ob die der einzelnen Atome verschieden ist, was sich nach Analogie mit Chlorbaryum vermuten lässt, ist unbekannt.

8. **Jodbaryum.** Zwar existiert über die Neutralisationswärme des Jodbaryums eine Angabe von Andrews<sup>4)</sup>, aus der sie sich zu  $310 K$  berechnet, doch ist es sicher, dass man der Wahrheit viel näher kommt, wenn man sie gleich der des Chlorbaryums,  $278 K$ , setzt. Die Lösungswärme des wasserfreien Jodbaryums ist nicht bestimmt worden; die des Salzes  $BaJ^2 \cdot 7 H^2O$  fand Thomsen<sup>5)</sup>  $-68 K$ , woraus mit Sicherheit zu

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 108. 1877.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 108. 1877.

<sup>4)</sup> Pogg. 54, 219. 1841.

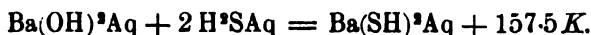
<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.

schliessen ist, dass das wasserfreie Salz sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser löst, da die Bindungswärme des Krystallwassers nicht unter 16  $K$  für jedes Atom heruntergeht.

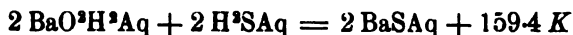
9. Fluorbaryum. Die Neutralisationswärme dieses Salzes ist von Guntz<sup>1)</sup> untersucht, aber nicht genau bestimmt worden. Beim Zusammenbringen von Barytwasser mit verdünnter Flusssäure bleibt die Flüssigkeit einen Augenblick klar, trübt sich sodann und lässt einen Niederschlag fallen; etwa  $\frac{1}{4}$  des Salzes bleibt indessen gelöst; dabei werden 348  $K$  entwickelt. Die Lösungswärme konnte der Autor nicht bestimmen, weil der getrocknete Niederschlag sich in Wasser nicht auflöst; sie scheint indessen gering zu sein, denn die Wärmetönung während der Bildung des Niederschlages ist fast unmerklich.

Petersen<sup>2)</sup> hat die Verhältnisse eingehender untersucht und die Neutralisationswärme gleich 339  $K$  gefunden, wobei etwa 16 Prozent gelöst blieben. Bei solcher Verdünnung, dass alles gelöst blieb, wurden 323  $K$  gefunden, sehr nahe der doppelten Neutralisationswärme der Alkalien. Die Lösungswärme des Baryumfluorids ist darnach — 19  $K$ .

10. Schwefelbaryum. Baryt bildet mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung nur ein Sulfhydrid, dem entspricht nach Thomsen<sup>3)</sup> die Reaktionswärme



Ein weiterer Zusatz von Baryt bringt nur eine geringe Wirkung hervor, denn zu gleichen Atomen erfolgt



oder auf  $\text{H}^2\text{S}$  bezogen 79.7  $K$ .

Berthelot<sup>4)</sup> fand für die letztere Reaktion 78  $K$ .

Baryumsulfid löst sich nach Sabatier<sup>5)</sup> in Salzsäure mit 272  $K$  auf. Unter Voraussetzung der hypothetischen Bildungswärme des Chlorids folgt die des Sulfids



11. Baryumsulfat. Spezifische Wärme 0.1128, Atomwärme 0.263  $K$ . Sowohl aus den älteren Versuchen von Favre und Silbermann<sup>6)</sup>, wie aus den neueren von Thomsen<sup>7)</sup> und Berthelot<sup>8)</sup> geht hervor, dass

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 35. 1884.

<sup>2)</sup> Th. U. I, 264.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 9. 1881.

<sup>7)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.

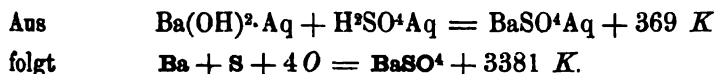
<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 387. 1889.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>8)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 326. 1875.

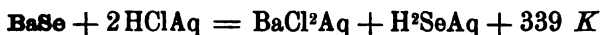
Baryt mit Schwefelsäure eine viel stärkere Wärmeentwicklung giebt, als die verwandten Basen; sie beträgt nach Thomsen 369, nach Berthelot 377 *K*. Es ist schon erwähnt worden, dass die Ursache des Unterschiedes darin liegt, dass sich das Sulfat unlöslich ausscheidet (S. 209).



Es soll hier in Erinnerung gebracht werden, dass die hypothetisch bestimmte Lösungswärme des Baryumsulfats (S. 209) 55 *K* beträgt.

Baryumsulfat geht beim Schmelzen mit Kaliumkarbonat leicht in Karbonat über. Aus den Bildungswärmen findet man, dass dabei etwa 88 *K*, resp. 13 *K* frei werden, wobei freilich auf die Schmelzwärme nicht Rücksicht genommen ist. Die umgekehrte Reaktion, welche gleichfalls leicht stattfindet, wird ebensoviel Wärme verbrauchen. Die in Betracht kommenden Wärmemengen sind klein, wie das fast immer sich bei chemischen Reaktionen zeigt, die sich je nach den Mengeverhältnissen der reagierenden Stoffe in einem und im entgegengesetzten Sinne ausführen lassen.

12. Selenbaryum. Durch Erhitzen von Baryumselenat im Wasserstoffstrom erhielt Favre<sup>1)</sup> Selenbaryum als weisses Pulver, welches sich in verdünnter Salzsäure mit 339 *K* löst. Aus der Gleichung



folgt die Bildungswärme



13. Baryumnitrit. Über die Neutralisations- und Lösungswärme des Baryumnitrits liegen Angaben von Berthelot<sup>2)</sup> vor. Darnach ist der erstere Wert 212 *K*, der letztere — 57 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme



Für das Salz mit einem Atom Krystallwasser fand Berthelot (ib.) die Lösungswärme — 115 *K*, so dass die Bindungswärme des Wasseratoms 58 *K* beträgt.

14. Baryumnitrat. Spezifische Wärme 0.1523, Atomwärme 0.398 *K*. Andrews<sup>3)</sup>, Favre und Silbermann<sup>4)</sup>, Thomsen<sup>5)</sup> und Berthelot<sup>6)</sup> fanden übereinstimmend, dass Salpetersäure mit Baryt nahezu dieselbe

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 517. 1887.    <sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875; ib. 6, 147. 1875.

<sup>3)</sup> Pogg. 54, 219. 1841.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>5)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.

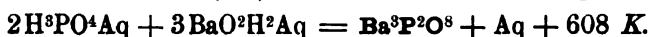
<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.

Neutralisationswärme giebt, wie Salzsäure, doch haben die erstgenannten den Wert selbst ziemlich unrichtig bestimmt. Thomsen fand 283 *K*, Berthelot 280 *K*. Die Lösungswärme fand der letztere — 93 *K*, Thomsen<sup>1)</sup> — 94 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme



Über die Verdünnungswärme von Baryumnitratlösungen hat Favre<sup>2)</sup> einige Versuche angestellt, an welche keine besonderen Bemerkungen zu knüpfen sind.

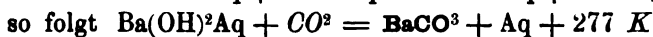
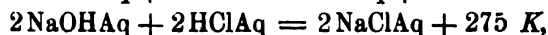
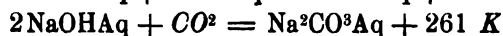
15. **Baryumphosphat.** Berthelot<sup>3)</sup> erhielt durch Sättigen von Phosphorsäure mit Baryt auf  $2\text{H}^3\text{PO}^4$  successive 300, 500 und 608 *K* für ein, zwei und drei  $\text{Ba}(\text{OH})^2$ . Für das normale Phosphat ist



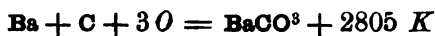
Durch Fällung von Chlorbaryum mit Trinatriumphosphat erhielt Berthelot<sup>4)</sup> einen amorphen Niederschlag ohne jede Wärmeentwicklung. Bald darauf wurde der Niederschlag krystallinisch unter Entwicklung von 309 *K* (für  $3\text{BaCl}^2 + 2\text{Na}^3\text{PO}^4$ ). Diesen krystallinischen Körper hielt Berthelot anfangs für das Tribaryumphosphat; Joly<sup>5)</sup> zeigte jedoch, dass er die Verbindung  $\text{NaBaPO}^4 + 9\text{H}^2\text{O}$  ist, auf welchen Stoff sich somit die zweite Wärmewirkung bezieht.

16. **Baryumkarbonat.** Spezifische Wärme 0.1104, Atomwärme 0.217 *K*.

Thomsen<sup>6)</sup> fällte eine Lösung von Chlorbaryum mit einer solchen von Natriumkarbonat



als Neutralisationswärme von Baryt mit gasförmiger Kohlensäure, und weiter



als Bildungswärme des Baryumkarbonats aus seinen Elementen.

## § 6. Strontium.

1. **Strontium.** Metallisches Strontium wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt; die Menge des gelösten Metalls ergab sich durch

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 108. 1877.

<sup>2)</sup> C. r. 51, 316. 1860.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 135. 1879.

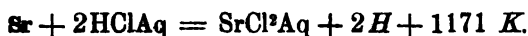
<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 385. 1887.

<sup>5)</sup> C. r. 104, 1702. 1887.

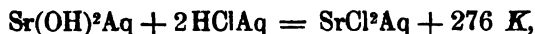
<sup>6)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880.



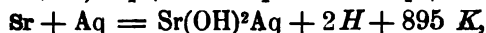
Messung des entwickelten Wasserstoffs. Auf diese Weise erhielt Thomsen<sup>1)</sup> nach Anbringung einer Korrektur wegen des mitgeführten Wasserdampfes und einer anderen, die sich auf die Anwendung einer konzentrierteren Säure als gewöhnlich bezieht



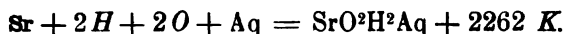
Da nun weiter bestimmt wurde



so folgt



woraus wie früher die Bildungswärme des gelösten Hydroxyds sich ergibt



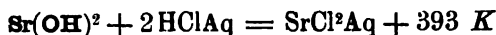
Die Bildungswärme des Strontiumoxyds lässt sich bestimmen, wenn man dasselbe in Salzsäure auflöst. Der Versuch ist von Favre und Silbermann<sup>2)</sup>, Berthelot<sup>3)</sup> und Thomsen<sup>4)</sup> ausgeführt worden, und die Ergebnisse sind der Reihe nach 544, 548 und 570 K. Der letzte, viel grössere Wert von Thomsen findet dieselbe Erklärung und Rechtfertigung, wie beim Baryum; auch hier hat ein Gehalt von Karbonat einen sehr grossen Einfluss auf die Lösungswärme. Wir setzen



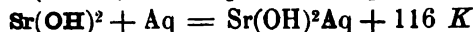
Wird dies von der ersten Gleichung subtrahiert und dazu die Bildungswärme des Wassers addiert, so folgt



Das Hydroxyd ist gleichfalls von Berthelot und Thomsen (vgl. S. 256) untersucht worden, ebenso mit etwas verschiedenen Ergebnissen. Der erste erhielt 377 K, Thomsen 393 K; derselbe führt den Unterschied gleichfalls auf Gehalt an Karbonat zurück. Aus



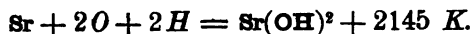
folgt



als Lösungswärme des Hydroxyds. Die Hydratationswärme beträgt



und die Bildungswärme des Hydroxyds



Endlich haben beide Autoren auch das krystallwasserhaltige Hydroxyd in Salzsäure aufgelöst. Berthelot nimmt wieder  $9\text{H}^2\text{O}$ , Thomsen

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 106. 1877.

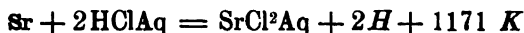
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 436. 1858.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 531. 1875.

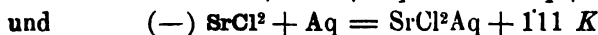
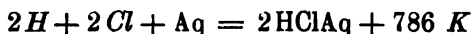
<sup>4)</sup> Th. U. III, 267.

8H<sup>2</sup>O in demselben an; das Resultat ist indessen bei beiden ganz dasselbe, 130 K. Die Lösungswärme des Stoffes ist daher — 146 K und seine Bildungswärme aus dem Hydroxyd 263 K.

2. Chlorstrontium. Die oben mitgeteilte Bestimmung Thomsens, welche dort zur Berechnung der Bildungswärme des Strontians benutzt wurde, gestattet unmittelbar die des Chlorstrontiums zu berechnen. Aus



folgt durch Addition von



die Bildungswärme des Strontiumchlorids



Die Neutralisationswärme des Salzes ist von Thomsen gleich 276 K gefunden worden; Berthelot giebt 280 K an.

Über die Lösungswärme des wasserhaltigen Salzes hat Thomsen<sup>1)</sup> eine ausgedehnte Untersuchung ausgeführt, welche folgendes ergab:

| $m = \infty$ | $Q = 111.4$ | $Q' = 0$    |          |
|--------------|-------------|-------------|----------|
| *1.007       | 58.5        | 52.9        |          |
| 1.916        | 23.4        | 88.0        |          |
| *1.994       | 21.0        | 90.4        |          |
| *2.977       | — 3.6       | 115.0       |          |
| *3.092       | — 5.8       | 117.2       |          |
| *4.164       | — 32.2      | 143.6       |          |
| *5.011       | — 51.9      | 163.3       |          |
| *6.000       | — 75.0      | 186.4       |          |
| $m$          | $\Delta m$  | $\Delta Q'$ | Quotient |
| 1            | 1.007       | 52.9        | 52.6     |
| 2            | 0.987       | 37.5        | 38.0     |
| 3            | 0.983       | 24.6        | 25.0     |
| 4            | 1.187       | 28.6        | 24.1     |
| 5            | 0.847       | 19.7        | 23.3     |
| 6            | 0.989       | 23.1        | 23.3     |

Die beiden ersten Wasseratome geben eine verschieden starke Wärmeentwicklung. Die der vier letzten Atome ist kleiner und annähernd gleich, doch scheint sie beim dritten und vierten Atome etwas grösser zu sein, als bei den beiden letzten.

<sup>1)</sup> J. pr. ch. (2) 18, 46. 1878.

Da die Wärmetönung des zweiten Atoms annähernd das Mittel zwischen der des ersten und dritten ist, so hat Thomsen sich überzeugen wollen, ob die Änderung der Bindungswärme mit der ganzen Wassermolekel zusammenfällt. Er untersuchte zu diesem Zweck ein Salz mit 1.475 Wasser und fand die Lösungswärme  $Q = 39.9$ , also  $Q' = 71.5$ . Es ist gegen das Salz mit  $1.994 \text{H}_2\text{O}$   $\Delta m = 0.519$ ,  $\Delta Q' = 18.9$ , also das Verhältnis 36.4 nicht wesentlich abweichend von dem für das ganze Wasseratom gefundenen 38.0. Gegen das wasserärmere Salz mit  $1.007 \text{H}_2\text{O}$  kommt der Quotient auf 39.8. Wenn auch Unterschiede in dem zu erwartenden Sinne bestehen, so überschreiten sie wohl nicht die Grösse der möglichen Beobachtungsfehler, deren Einfluss bei der geübten Rechnungsweise ziemlich beträchtlich ist.

Berthelot<sup>1)</sup> giebt die Lösungswärme des wasserfreien Chlorstrontiums zu 110, die des sechsfach gewässerten zu  $-73 \text{ K}$  an; beide Werte stimmen recht gut mit denen von Thomsen. Favre und Valson<sup>2)</sup> finden die Werte  $+110$  und  $-72 \text{ K}$ .

André<sup>3)</sup> hat durch Auflösen des Oxychlorids  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in Salzsäure  $167 \text{ K}$  erhalten. Für die Bildungswärme aus  $\text{SrCl}_2 + \text{SrO} + 9\text{H}_2\text{O}$  folgt daraus  $514 \text{ K}$ , aus  $\text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{SrCl}_2$   $74 \text{ K}$ . Nach dem Trocknen hatte der Stoff die Zusammensetzung  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO} \cdot 2\text{H}_2$  und löste sich mit  $393 \text{ K}$  in Salzsäure; seine Bildungswärme aus den angedeuteten Komponenten ist daher  $111 \text{ K}$ , der Lösungswärme des wasserfreien Chlorids zufällig gleich.

**3. Bromstrontium.** Eine Bestimmung der Neutralisationswärme dieses Salzes liegt nicht vor, doch kann diese unbedenklich gleich der des Chlorstrontiums gesetzt werden. Die Lösungswärme hat Thomsen bestimmt und gleich  $161 \text{ K}$  gefunden. Daraus ergibt sich die Bildungswärme



Weiter hat Thomsen die Lösungswärme des Salzes  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sowie die einer Anzahl Entwässerungsprodukte mit zwischenliegendem Salzgehalt bestimmt. Er fand

| m    | Q     | Q'    | $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Verhältnis |
|------|-------|-------|------------|-------------|------------|
| 0    | 161.1 | 0     | 1.13       | 66.6        | 58.9       |
| 1.13 | 94.5  | 66.2  | 0.74       | 27.7        | 37.4       |
| 1.87 | 66.8  | 94.3  | 0.82       | 27.1        | 33.1       |
| 2.69 | 39.7  | 121.4 | 1.18       | 35.9        | 30.4       |
| 3.87 | 3.8   | 157.3 | 1.14       | 36.3        | 31.8       |
| 5.01 | -32.5 | 193.6 | 0.99       | 39.7        | 40.1       |
| 6.00 | -72.2 | 233.3 |            |             |            |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.

<sup>2)</sup> G. r. 75. 583. 1878.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 76. 1884.

Die beiden ersten Atome geben eine grössere Wärmeentwicklung, als die drei folgenden. Diese sind unter sich gleich zu erachten; die etwas grössere Zahl des dritten Wasseratoms rührt daher, dass etwa  $\frac{1}{6}$  des Unterschieds  $\Delta Q'$  noch auf das zweite Wasseratom fällt. Sehr

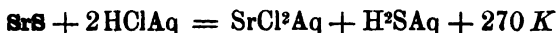
auffällig ist der letzte Wert, nach welchem dasjenige Wasseratom, welches zuerst fortgeht, mit einer Wärmeentwicklung gebunden ist, welche die aller anderen, bis auf das erste, erheblich übertrifft. Eine solche Thatsache macht die Vermutung unabweisbar, dass hier besondere Verhältnisse vorliegen, welche noch erforscht werden müssen.

Favre und Valson<sup>1)</sup> finden für das wasserfreie Salz  $+110\text{ K}$ , für das mit  $6\text{H}_2\text{O}$   $-72\text{ K}$ .

4. **Fluorstrontium.** Verdünnte Flusssäure und Strontianlösung geben alsbald einen Niederschlag, ohne dass erhebliche Salz mengen in Lösung bleiben; dabei beobachtete Guntz<sup>2)</sup>  $358\text{ K}$ .

Durch Zersetzung von Fluorsilber mit Chlorstrontium fand Petersen<sup>3)</sup>  $345\text{ K}$ , woraus die Neutralisationswärme des Fluorstrontiums zu  $355\text{ K}$ , nahe dem Werte von Guntz folgt.

5. **Schwefelstrontium.** Sabatier hat<sup>4)</sup> Strontiumsulfid, welches aus dem Karbonat durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrome erhalten war, in Salzsäure gelöst. Aus



folgt durch Einsetzung der Bildungswärme



6. **Strontiumsulfat.** Spezifische Wärme  $0.1428$ , Atomwärme  $0.262\text{ K}$ .

Thomsen hat<sup>5)</sup> die Neutralisationswärme des Strontiumsulfats direkt bestimmt; der Versuch ist indessen wegen der geringen Löslichkeit des Strontians einigermassen unsicher. Gefunden wurde



Die Zahl ist auffällig, da sie der der löslichen Sulfate ganz nahe kommt (Kali giebt  $313$ , Natron  $314$ ), obwohl das Strontiumsalz sich unlöslich ausscheidet. Während beim Baryt im gleichen Falle eine erheblich grössere Wärmeentwicklung eintrat, ist dieselbe hier sogar etwas kleiner. Der Schluss ist unabweisbar, dass das Strontiumsulfat bei seiner

<sup>1)</sup> C. r. 75, 583. 1873.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 37. 1884.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 390. 1889.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 59. 1881.

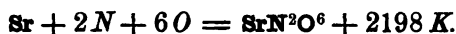
<sup>5)</sup> Pogg. 143, 354. 1871.

Ausscheidung aus dem Wasser entweder gar keine oder eine schwach negative Wärmetönung giebt; es würde sich demgemäss in Wasser mit geringer Wärmeentwicklung lösen.

7. **Selenstrontium.** Fabre<sup>1)</sup> erhielt diesen Stoff durch Reduktion des Selenats mittels Wasserstoff. In verdünnter Salzsäure löst sich die Verbindung mit 336 K, woraus die Bildungswärme folgt

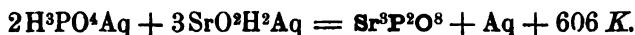


8. **Strontiumnitrat.** Die Neutralisationswärme von Strontian und Salpetersäure ist durch Berthelot<sup>2)</sup> zu 278 K bestimmt worden, die Lösungswärme zu — 51 K. Thomsen hat den letzteren Wert zu — 46 K bestimmt. Die Bildungswärme des Nitrats folgt daraus



Für ein Salz mit 4H<sup>2</sup>O giebt Thomsen die Lösungswärme — 125 K; Berthelot notiert das Salz mit 5H<sup>2</sup>O und giebt die Lösungswärme — 130 K; es handelt sich also um denselben Stoff. Favre und Valson<sup>3)</sup> finden die Lösungswärmen — 47 und — 128 K.

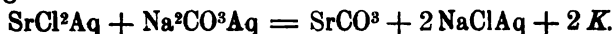
9. **Strontiumphosphat.** Bei der Sättigung von Phosphorsäure mit Strontianlösung erhielt Berthelot<sup>4)</sup> fast dieselben Zahlen, wie für Kalk, nämlich



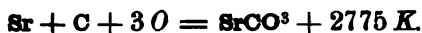
Durch Wechselwirkung zwischen Chlorstrontium und Trinatriumphosphat erhielt derselbe<sup>5)</sup> einen amorphen Niederschlag mit — 25 K, welcher bald krystallinisch wurde; die Umwandlung entwickelte 320 K. In dieser zweiten Phase bildet sich, wie Joly<sup>6)</sup> zeigte, ein Strontiumnatriumphosphat, SrNaPO<sup>4</sup>.9H<sup>2</sup>O; auch giebt derselbe eine etwas höhere Wärmeentwicklung (337 K) an. Auch Blarez<sup>7)</sup> hat einige Messungen mit annähernd denselben Ergebnissen ausgeführt.

10. **Strontiumkarbonat.** Spezifische Wärme 0.1448, Atomwärme 0.214 K.

Die Fällung von Chlorstrontium mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung erfolgt nach Thomsen<sup>8)</sup> unter sehr schwacher Wärmeentwicklung:



Die Bildungswärme des Salzes ist daher



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 515. 1887.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.

<sup>3)</sup> C. r. 75, 563. 1873.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 135. 1879.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 357. 1887.

<sup>6)</sup> C. r. 104, 905 u. 1702. 1887.

<sup>7)</sup> C. r. 103, 639. 1886.

<sup>8)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880.

## § 7. Calcium und seine Verbindungen.

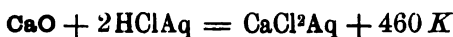
1. **Calcium.** Spezifische Wärme 0.170, Atomwärme 0.068 *K*.

2. **Kalk.** Die Wärmemenge, welche sich bei der Zersetzung der Salzsäure durch Calcium entwickelt, ist von Thomsen<sup>1)</sup> in derselben Weise bestimmt worden, die beim Strontium angegeben worden; zur Bestimmung des gelösten Metalls wurde die Messung des entwickelten Wasserstoffs benutzt. Es wurde erhalten



Die Bildungswärme des Oxyds und Hydroxyds erhält man hieraus, wenn man die Lösungswärme derselben in verdünnter Salzsäure bestimmt. Der Versuch ist von Andrews<sup>2)</sup>, Favre und Silbermann<sup>3)</sup>, Berthelot<sup>4)</sup> und Thomsen<sup>5)</sup> gemacht. Berthelot fand 461 *K*, Thomsen 460 *K*.

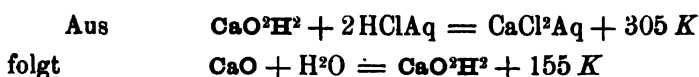
Da somit



ist, so folgt mit Rücksicht auf die erste Gleichung und die Bildungswärme des Wassers, die Bildungswärme des Calciumoxyds



Die Bildungswärme des Hydroxyds lässt sich durch einen analogen Versuch bestimmen, der von denselben Autoren ausser Andrews ausgeführt worden ist. Berthelot fand für die Lösung des Hydroxyds in Salzsäure 310 *K*, Thomsen 305 *K*.

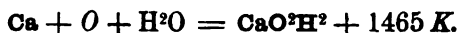


als Hydratationswärme des Calciumoxyds. Hess<sup>6)</sup> hat durch einen direkten Versuch 134 *K* gefunden; vermutlich ist die Verbindung unvollständig gewesen.

Die Bildungswärme des Hydroxyds aus den Elementen wird



aus Calcium, Sauerstoff und Wasser



Die Lösungswärme des Kalks in Wasser hat Berthelot (l. c.) zu + 30 *K* bestimmt.

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 97. 1877.

<sup>2)</sup> Pogg. 54, 220. 1841.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 434. 1853.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 531. 1875.

<sup>5)</sup> Th. U. III, 247.

<sup>6)</sup> Pogg. 50, 401. 1840.

### 3. Chlorcalcium. Spezifische Wärme 0.1642, Atomwärme 0.182 K.

Aus dem Versuch von Thomsen über die Auflösung des Calciums lässt sich die Bildungswärme des Chlorcalciums leicht finden, indem man die von  $2\text{HClAq}$  dazu addiert; davon muss noch die Lösungswärme des festen Salzes subtrahiert werden. Letztere ist von Thomsen<sup>1)</sup> zu  $+174\text{ K}$  bestimmt worden, woraus folgt



Das Salz  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  löst sich unter starker Wärmebindung in Wasser auf. Bestimmungen darüber sind von Hess<sup>2)</sup>, Favre und Silbermann<sup>3)</sup>, Favre und Valson<sup>4)</sup> und Thomsen (l. c.) gemacht worden. Der letztere hat gleichzeitig eine Reihe von Salzen mit geringem Wassergehalt untersucht, doch sind die Versuche wegen der hygroskopischen Beschaffenheit der teilweise entwässerten Salze schwierig und weniger genau. Er erhielt

| m    | Q      | Q'    | $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Verhältnis |
|------|--------|-------|------------|-------------|------------|
| 0    | 174.1  | 0     | 1.67       | 66.1        | 39.6       |
| 1.67 | 108.0  | 66.1  | 0.31       | 7.6         | 24.5       |
| 1.98 | 100.4  | 73.7  | 0.77       | 31.1        | 40.2       |
| 2.75 | 69.3   | 104.8 | 0.74       | 31.8        | 43.0       |
| 3.49 | 37.5   | 136.6 | 0.27       | 7.8         | 28.9       |
| 3.76 | 29.7   | 144.4 | 2.31       | 73.1        | 31.6       |
| 6.07 | — 43.4 | 217.5 |            |             |            |

Die Resultate sind, wie man sieht, ziemlich unregelmässig und lassen keine bestimmte Schlussfolgerung zu.

Die Neutralisationswärme von Kalkwasser und Salzsäure ist von Thomsen direkt zu  $279\text{ K}$  bestimmt worden<sup>5)</sup>, doch ist der Versuch wegen der grossen Verdünnung der Lösungen unsicher, und Thomsen hält den Mittelwert der entsprechenden Zahlen für Baryt, Strontian und Magnesia, 277, für der Wahrheit näher kommend. Indessen hat Berthelot<sup>6)</sup> fast genau den gleichen Wert,  $279.6\text{ K}$ , gefunden, so dass man immerhin besser thut, sich an diese Zahl zu halten.

Isambert<sup>7)</sup> hat die Verbindungswärme des Chlorcalciums mit Ammoniak durch Auflösen der Verbindungen in Salzsäure ermittelt. Der Stoff  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  gab  $280\text{ K}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$   $486\text{ K}$ , und  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$   $882\text{ K}$ ; auf je ein Atom Ammoniak berechnet, ist die Bindungswärme 140, 122 und  $110\text{ K}$ .

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 102. 1877.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.

<sup>3)</sup> Pogg. 143, 361. 1871.

<sup>4)</sup> C. r. 86, 969. 1878.

<sup>5)</sup> Pogg. 50, 401. 1840.

<sup>6)</sup> C. r. 75, 583. 1873.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 531. 1875.

Ein Calciumoxychlorid ist von André<sup>1)</sup> untersucht worden; es entsprach der Formel  $\text{CaCl}^2.3\text{CaO}.16\text{Aq}$  und gab beim Auflösen in Salzsäure 634 *K*. Da Kalk beim Auflösen 460 *K* und Chlorcalcium 174 *K* giebt, so folgt die Bildungswärme aus Kalk, Chlorcalcium und Wasser zu 920 *K*. Rechnet man, was wohl richtiger ist, den Kalk als Hydroxyd, so sind  $3 \times 155 = 465$  *K* abzuziehen, wonach 455 *K* bleiben.

Ein Hydrat  $\text{CaCl}^2.3\text{CaO}.3\text{H}^2\text{O}$  oder wohl  $\text{CaCl}^2.3(\text{CaO}^2\text{H}^2)$  gab mit Salzsäure 977 *K*, woraus in Bezug auf das Hydroxyd eine Bildungswärme von 112 *K* folgt. Eine wasserfreie Substanz, durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium mit Ätzkalk erhalten, gab die Bildungswärme 82 *K*.

4. **Bromcalcium.** Thomsen hat die Lösungswärme des wasserfreien Bromcalciums zu 245 *K* bestimmt. Nimmt man an, was kaum einem Zweifel unterworfen sein kann, dass die Neutralisationswärme des Salzes gleich der des Chlorcalciums ist, so folgt die Bildungswärme



Für das Salz  $\text{CaBr}^2.6\text{H}^2\text{O}$  fand Thomsen die Lösungswärme — 11 *K*, so dass die 6 Wasseratome zusammen 256 *K* entwickeln, oder durchschnittlich einzeln 43 *K*.

5. **Jodcalcium.** Unter der gleichen Annahme, wie beim Bromcalcium, lässt sich mit Hilfe der von Thomsen zu 277 *K* bestimmten Lösungswärme des Jodcalciums die Bildungswärme desselben berechnen



6. **Fluorcalcium.** Durch Wechselwirkung von Kalkwasser und Flusssäure erhielt Guntz<sup>2)</sup> 372 *K*.

Petersen<sup>3)</sup> beobachtete bei der Zersetzung von Fluorsilber mit Chlorcalcium 350 *K*, woraus die Neutralisationswärme zu 363 *K* sich ergibt.

7. **Schwefelcalcium.** Ein durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Calciumkarbonat gewonnenes, sehr reines Präparat gab Sabatier<sup>4)</sup> beim Auflösen in verdünnter Salzsäure



Hieraus folgt die Bildungswärme



8. **Calciumsulfat.** Spezifische Wärme 0.1966, Atomwärme 0.267 *K*. Für Gips,  $\text{CaSO}^4.2\text{H}^2\text{O}$  sind die Werte 0.259, resp. 0.446 *K*.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 68. 1884.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 38. 1884.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 390. 1889.

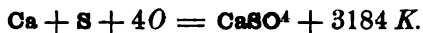
<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 22. 1881.



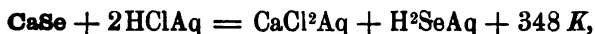
Bei der Vermischung äquivalenter Lösungen von Natriumsulfat und Chlorcalcium macht sich, wie Thomsen<sup>1)</sup> fand, zunächst eine geringe Wärmebindung, — 4 K, geltend, während die Flüssigkeit klar bleibt. Nach einigen Minuten beginnt der Gips auszukrystallisieren, ohne dass man die geringste Änderung am Thermometer beobachten kann. Daraus folgt, dass die Lösungswärme des zweifach gewässerten Calciumsulfats gleich Null ist. Die Bildungswärme lässt sich berechnen, wenn man die Hydratationswärme des wasserfreien Salzes kennt. Diese ist von Hess<sup>2)</sup> und Thomsen<sup>3)</sup> bestimmt worden; der letztere fand



In der Weise, wie früher ähnliche Rechnungen durchgeführt wurden, erhält man



9. **Selencalcium.** Fabre<sup>4)</sup> hat diese Verbindung durch Reduktion des Calciumseleniats in Wasserstoff erhalten und zur Bestimmung seiner Bildungswärme in Salzsäure aufgelöst. Die Reaktion ergab

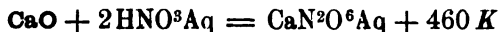


woraus die Bildungswärme folgt

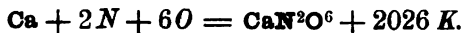


In Wasser ist das Salz nahezu unlöslich.

10. **Calciumnitrat.** Über die Neutralisationswärme des Kalks mit Salpetersäure existiert nur eine mit dem Quecksilberkalorimeter erhaltene, also unzuverlässige Angabe von Favre und Silbermann<sup>5)</sup>, aus der sich indessen entnehmen lässt, dass sie mit der der Salzsäure übereinstimmt. Setzen wir daher



und benutzen die von Thomsen<sup>6)</sup> gemessene Lösungswärme des Nitrats, + 40 K, so folgt



Die Lösungswärme des Salzes  $\text{CaN}^2\text{O}^6 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$  beträgt — 72 K, so dass die Bindungswärme der 4 Atome Wasser 112 oder im Durchschnitt pro Atom 28 K ausmacht.

<sup>1)</sup> Pogg. 143, 376. 1871.

<sup>2)</sup> Th. U. III, 249.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>4)</sup> Pogg. 54, 401. 1840.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 511. 1887.

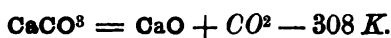
<sup>6)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1873.

Favre und Valson<sup>1)</sup> haben die Lösungswärmen  $+40$  und  $-81 K$  gefunden.

11. **Calciumphosphat.** Auch für die Fällung der Phosphorsäure mit Kalkwasser wurden von Berthelot<sup>2)</sup> gleiche Zahlen erhalten, wie für Baryt und Strontian, nämlich 296, 490 und 608  $K$  für je 1, 2 oder 3  $\text{CaO} \cdot \text{H}^2$  auf  $2\text{H}^3\text{PO}^4$ . Vergleiche auch die Messungen von Blarez<sup>3)</sup>.

12. **Calciumkarbonat.** Die spezifischen Wärme ist 0.2085, die Atomwärme 0.209  $K$ . Arragonit und Kalkspat zeigen keinen Unterschied derselben.

Favre und Silbermann<sup>4)</sup> zerlegten im Verbrennungskalorimeter Kalkspat durch die Hitze verbrennender Kohle und fanden, dass für 1 g Kalkspat 308 cal. verbraucht wurden. Es ist demnach

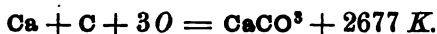


Die Zahl ist ziemlich unsicher, da sie als kleiner Unterschied grosser Werte gefunden wurde und alle Versuchsfehler enthält.

Ein zuverlässigerer Wert folgt aus den Untersuchungen von Thomsen über die Fällung von Chlorcalcium mit Natriumkarbonat<sup>5)</sup>. Er fand



woraus in früher gezeigter Weise folgt



Die Wärmetönung erfolgt in zwei Phasen, indem der ursprüngliche amorphe Niederschlag sich unter Wärmebindung in Krystalle (Kalkspat) verwandelt. Die obige Zahl bezieht sich auf den krystallinischen Zustand.

Der Zersetzungsgleichung  $\text{CaCO}^3 = \text{CaO} + \text{CO}^2$  entspricht, wie sich aus den Bildungswärmen leicht ergibt, ein Wärmeverbrauch von 425  $K$ ; die oben erwähnte Bestimmung von Favre und Silbermann weicht also ziemlich erheblich von der Wahrheit ab.

Das Calciumkarbonat erscheint auch in einer heteromorphen Form als rhombischer Arragonit. Es ist bekannt, dass dieser sich bei höherer Temperatur zu einem Pulver in Kalkspat umwandelt; die hierbei frei werdende Wärme ist von Favre und Silbermann<sup>6)</sup> be-

<sup>1)</sup> C. r. 75, 583. 1873.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 135. 1879.

<sup>3)</sup> C. r. 103, 639. 1886.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. 36, 27. 1852.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 434. 1853.

stimmt worden, indem sie den Stoff in seinen beiden Formen in Salzsäure auflösten. Arragonit gab dabei 106.3 K, Kalkspat 82.7 K, so dass der Umwandlung des ersteren in den letzteren eine Wärmeentwicklung von 23.6 K entspricht. Die Zahl ist allerdings mit dem Quecksilberkalorimeter erhalten, also nicht sehr genau, doch ist über ihr Zeichen kein Zweifel.

### § 8. Magnesium und seine Verbindungen.

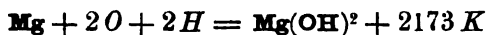
1. **Magnesium.** Die spezifische Wärme ist 0.250, die Atomwärme 0.060 K.

2. **Magnesia.** Spezifische Wärme 0.2439, Atomwärme 0.0938 K.

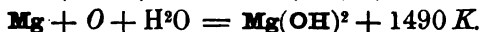
Für die Auflösung des metallischen Magnesiums in Salzsäure fand Thomsen<sup>1)</sup> nach Anbringung der mehrerwähnten Korrekturen



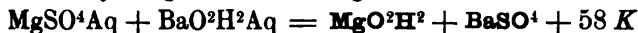
woraus, unter Rücksicht auf die Neutralisationswärme der Magnesia, 278 K, folgt



und



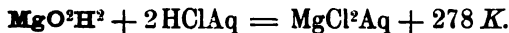
Die Neutralisationswärme des Chlormagnesiums ist mehrfach bestimmt worden. Andrews<sup>2)</sup> hat Magnesia in Substanz in Salzsäure gelöst, Favre und Silbermann<sup>3)</sup> haben Chlormagnesiumlösung mit Kalilauge gefällt, Thomsen<sup>4)</sup> hat Lösungen von Magnesiumsulfat mit Baryt und mit Chlorbaryum gefällt. Die Ergebnisse waren



Subtrahiert man, so folgt



Die Neutralisationswärme der Magnesia mit Salzsäure ergibt sich also nur 2 K kleiner, als die des Baryts, wobei die erstere in gefälligtem, der letztere in gelöstem Zustande vorausgesetzt ist. Aus anderen, später zu erwähnenden Versuchen folgt ein kleiner Unterschied im entgegengesetzten Sinne, so dass man mit einiger Sicherheit beide Werte gleich setzen kann:



Mit dem Magnesiumoxyd sind im Vergleich zum Hydroxyd keine Versuche angestellt worden. Dagegen hätte Ditté<sup>5)</sup> angegeben, dass Magnesia um so mehr Wärme bei der Auflösung in verdünnter Schwefel-

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 249. 1875.

<sup>2)</sup> Pogg. 54, 220. 1841.

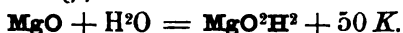
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>4)</sup> Pogg. 143, 377. 1871.

<sup>5)</sup> C. r. 72, 762; ib. 73, 108. 1871.

säure entwickelte, je stärker sie vorher erhitzt wurde. Marignac<sup>1)</sup> zeigte alsbald, dass dieses Ergebnis irrtümlich ist; im Wasserkalorimeter liess sich von derartigen Unterschieden nichts erkennen, und die von Ditte beobachteten Differenzen, 167 bis 201 *K*, müssen auf die Unzuverlässigkeit des von ihm benutzten Favreschen Quecksilberkalorimeters zurückgeführt werden. Aus diesem Grunde übergehe ich auch die von demselben Beobachter mitgeteilten Oxydationswärmen von Zink, Indium und Kadmium.

Aus Marignacs Versuchen ergibt sich für die Auflösungswärme des Magnesiumoxyds in Schwefelsäure ungefähr 362 *K*. Da die des Hydroxyds 312 *K* beträgt, so kann man setzen



F. J. Rogers<sup>2)</sup> fand durch unmittelbare Verbrennung von Magnesiumbromid in Sauerstoff im Mittel von 7 Versuchen 6010 cal. pro Gramm, was für das Atomgewicht 1460 *K* macht. Mit Rücksicht auf die Hydrationswärme des Hydroxyds, 50 *K*, ergibt sich die Bildungswärme des letzteren zu 1510 *K*, ziemlich nahe dem von Thomsen bestimmten Wert.

3. Chlormagnesium. Spezifische Wärme 0.1946, Atomwärme 0.185 *K*.

Aus dem Fundamentalversuch von Thomsen ergibt sich, wenn man die Bildungswärme von zwei Atomen wässriger Salzsäure hinzufügt, die des gelösten Chlormagnesiums zu 1869 *K*. Die Lösungswärme des Salzes ist von Thomsen<sup>3)</sup> zu 359 *K* bestimmt worden; sie ist also ungewöhnlich stark positiv. Daraus folgt die Bildungswärme des festen Chlorids



Ferner hat Thomsen die Lösungswärme des krystallisierten Salzes  $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  und die einiger Entwässerungsprodukte desselben bestimmt<sup>4)</sup>. Die erste ist gleichfalls positiv, 29 *K*, ein seltener Fall bei einem Salz, welches das Maximum des Krystallwassers aufgenommen hat. Die anderen teile ich nicht mit, da Thomsen selbst die Schwierigkeit der Messung und die daraus entspringende Ungenauigkeit der Zahlen hervorhebt.

Ein Magnesiumoxychlorid,  $\text{MgCl}^2 \cdot \text{MgO} \cdot 16\text{H}^2\text{O}$ , welches André<sup>5)</sup> untersuchte, löste sich in Salzsäure mit 22 *K*. Seine Bildungswärme aus  $\text{MgCl}^2 + \text{MgO}^2\text{H}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$  ist 414 *K*. Im Vakuum wurde das

<sup>1)</sup> Arch. ph. nat. 41, 434 u. 42, 209. 1871.

<sup>2)</sup> Sill. Amer. Journ. of Sc. (3) 43, 310. 1892.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 249. 1875.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 18, 46. 1878.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 79. 1884.

Salz  $\text{MgCl}^2 \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  erhalten, das mit Salzsäure 360 *K* gab, die Bildungswärme  $\text{MgCl}^2 + \text{MgO}^2\text{H}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$  ist 274 *K*. Für  $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{MgO}$  berechnet sich die Bildungswärme — 6 *K*, sie ist also fast Null.

Für ein geschmolzenes Gemenge von Chlormagnesium und Magnesia,  $\text{MgO} \cdot \text{MgCl}^2$ , wurde dagegen eine Bildungswärme 154 *K* gefunden.

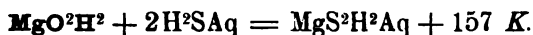
4. **Fluormagnesium.** Guntz<sup>1)</sup> fällte eine Lösung von Fluorkalium mit Magnesiumsulfat und fand dafür — 17 *K*; daraus folgt die Neutralisationswärme des Fluormagnesiums zu 304 *K*. Es ist sehr auffällig, dass die Neutralisationswärme dieses Salzes merklich kleiner ist, als die des entsprechenden Kalisalzes, obwohl es sich unlöslich niederschlägt, während die Neutralisationswärmen der löslichen Kali- und Magnesia-salze sonst übereinstimmen.

Petersen<sup>2)</sup> fand dieselbe Zahl durch Doppelzersetzung von Fluorsilber und Chlormagnesium, wobei 291 *K* beobachtet wurden. Die Neutralisationswärme ergibt sich daraus zu 301 *K*.

5. **Schwefelmagnesium.** Sabatier<sup>3)</sup> hat Schwefelmagnesium durch Glühen von Magnesia in Schwefelkohlenstoffdampf erhalten und in Salzsäure gelöst; es entwickelten sich 380 *K*. Daraus ergibt sich die Bildungswärme



Mit Wasser zersetzt sich Schwefelmagnesium ziemlich schnell. Thomsen hat<sup>4)</sup> gezeigt, dass man durch Wechselwirkung von Baryumsulfhydrid und Magnesiumsulfat eine wässrige Lösung von Magnesiumsulfhydrid erhält. Thermisch untersuchte er<sup>5)</sup> die Wechselwirkung zwischen Magnesiumsulfat und Natriumsulfhydrid, die 3·6 *K* gab, woraus folgt



Die Zahl stimmt mit der für die Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser auf Baryt völlig überein.

6. **Magnesiumsulfat.** Spezifische Wärme 0·2216, Atomwärme 0·266 *K*.

Andrews<sup>6)</sup> bestimmte 1841 die Neutralisationswärme der Magnesia durch direktes Auflösen derselben in verdünnter Säure. Favre und Silbermann<sup>7)</sup> fällten Magnesiumsulfat durch Kali; Thomsen<sup>8)</sup> wiederholte den Versuch und benutzte auch Baryt. Die letzte Bestimmung ist bereits erwähnt worden; sie ergab 58 *K*, um welche die Neutralisationswärme des Baryumsulfats grösser ist, als die der Magnesia; diese

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 39. 1884.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 396. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph (5) 22, 86. 1881.

<sup>4)</sup> B. 3, 193. 1870.

<sup>5)</sup> Th. U. III, 463.

<sup>6)</sup> Pogg. 54, 220. 1841.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1852.

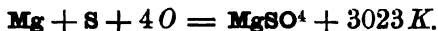
<sup>8)</sup> Pogg. 143, 377. 1871.

beträgt also 311 K. Die Fällung mit Kali ergab — 1 K, und da die Neutralisationswärme des letzteren 313 K beträgt, so folgt die der Magnesia zu 314 K. Als richtigen Wert mag man 312 K annehmen.

Für die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats liegen Bestimmungen von Graham<sup>1)</sup>, Chodnew<sup>2)</sup>, Favre und Valson<sup>3)</sup>, Thomsen<sup>4)</sup> und Pickering<sup>5)</sup> vor, welche alle auch die wasserhaltigen Salze untersucht haben. Des Vergleichs halber seien die entsprechenden Zahlen zusammengestellt:

|                                      | Graham | Chodnew | Favre u. Valson | Thomsen | Pickering |
|--------------------------------------|--------|---------|-----------------|---------|-----------|
| MgSO <sup>4</sup>                    | 175    | 291     | 203             | 203     | 208       |
| MgSO <sup>4</sup> ·H <sup>2</sup> O  | 122    | 196     | 110             | 133     | 121       |
| MgSO <sup>4</sup> ·7H <sup>2</sup> O | — 37   | — 25    | — 37            | — 38    | — 39      |

Man sieht, wie gross die Fehler sind, mit welchen früher selbst so einfache Bestimmungen, wie die Lösungswärme von Salzen, behaftet waren. Aus Thomsens Zahl folgt die Bildungswärme



Thomsen hat ausserdem eine ganze Reihe teilweise entwässerter Salze untersucht, um die Wärmetönungen, mit welchen die einzelnen Wasseratome gebunden sind, zu erfahren. Seine Zahlen sind in mehrfach benutzter Bezeichnungsweise (vgl. S. 240)

| m      | Q      | Q'    | $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Verhältnis |
|--------|--------|-------|------------|-------------|------------|
| *0     | 202.8  | 0     | 1.043      | 71.0        | 68.1       |
| *1.043 | 131.8  | 71.0  |            |             |            |
| 1.102  | 130.8  | 72.0  | 0.933      | 21.8        | 23.4       |
| *1.976 | 110.0  | 92.8  |            |             |            |
| 2.297  | 101.0  | 101.8 |            |             |            |
| 2.906  | 76.2   | 126.6 | 1.086      | 34.9        | 32.1       |
| *3.062 | 75.1   | 127.7 |            |             |            |
| *3.991 | 43.4   | 159.4 | 0.929      | 31.7        | 34.1       |
| 4.022  | 41.2   | 161.6 |            |             |            |
| *5.056 | 18.9   | 183.9 | 1.065      | 24.5        | 23.0       |
| 5.065  | 18.6   | 184.2 |            |             |            |
| 5.928  | 0.0    | 202.8 | 0.927      | 19.5        | 21.1       |
| *5.983 | — 0.6  | 203.4 |            |             |            |
| 6.047  | — 2.2  | 205.0 | 1.017      | 37.4        | 36.8       |
| 6.999  | — 38.0 | 240.8 |            |             |            |
| *7.025 | — 38.0 | 240.8 |            |             |            |

Die für die Änderung des Wassergehaltes um ein Atom berechneten annähernden Bindungswärmen, welche in der letzten Spalte

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 30, 152. 1843.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 28, 116. 1843.

<sup>3)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1877.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 1885, 100.

verzeichnet sind, zeigen einen sehr merkwürdigen Gang. Nachdem das erste Atom Wasser mit sehr starker Wärmeentwicklung aufgenommen ist, folgt ein zweites mit sehr kleiner und dann abwechselnd zwei grössere und zwei kleinere, unter sich nahe stehende Werte; das siebente Atom zeigt wie-

der die grössere Zahl. Die entsprechende Kurve (Fig. 11) verläuft eigentümlich gebrochen. Thomsen vermutet, dass diesen Änderungen der Wärmetönung Änderungen der Konstitution entsprechen, und zwar so, dass die Salze mit einer

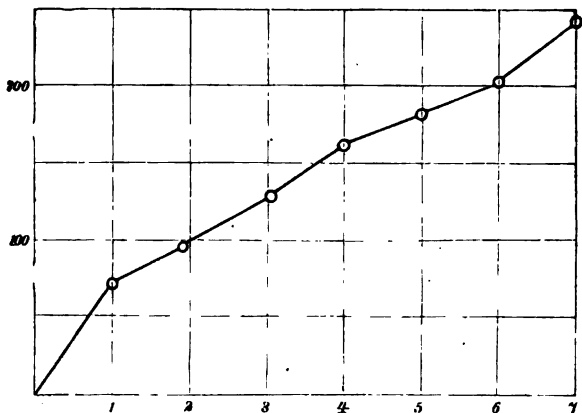


Fig. 11.

unpaaren Zahl Wasseratome unter sich ähnlich konstituiert sind und verschieden von denen mit paarzahligen Wasseratomen. Doch ist die Frage noch nicht beantwortet, welche von den Entwässerungsprodukten als wirkliche chemische Individuen anzusehen sind, und welche als Gemenge, und welches schliesslich in den Gemengen die Bestandteile sind.

Aus der entschieden paarigen Anordnung der Wärmetönungen vermutet Thomsen ferner, dass das Krystallwasser in der Form von Doppelmolekeln,  $\text{H}^2\text{O}^2$ , auftritt.

7. Kaliummagnesiumsulfat. Die wässerigen Lösungen der Bestandteile solcher Doppelsalze, welche keine von denen der Komponenten verschiedenen chemischen Reaktionen zeigen, mischen sich, wie zuerst von Graham gefunden wurde, ohne merkliche Wärmetönung. Es ist daher wahrscheinlich, dass sie innerhalb der Lösung in ihre Bestandteile zerfallen sind und sich erst im Augenblick der Krystallisation bilden. Dafür sprechen ausser den thermischen noch mancherlei chemische Gründe, welcher später zu erörtern sind.

Zu dieser Gruppe gehört das Kaliummagnesiumsulfat und die ganze Anzahl der analogen isomorphen Verbindungen. Man kann ihre Bildungswärme aus den Komponenten berechnen, wenn man ihre Lösungswärme bestimmt, doch bleibt dabei zweifelhaft, wie das Krystallwasser in Rechnung zu ziehen ist, namentlich ob das oben genannte Salz z. B.

aus  $K^2SO^4$  und  $MgSO^4 \cdot 6H^2O$  besteht, oder ob, wie Graham vermutet hat, das Kaliumsulfat ein Atom Krystallwasser substituiert, und zwar das erste, stark gebundene und erst in der Glühhitze entweichende.

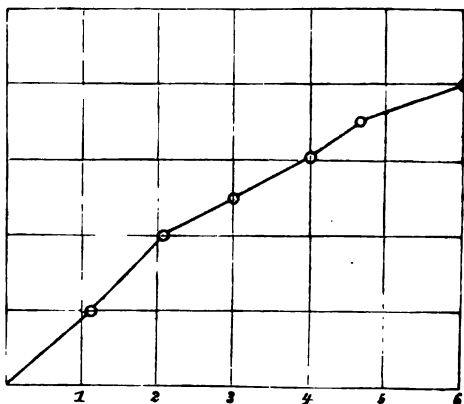


Fig. 12.

Thomsen<sup>1)</sup> hat die Lösungswärme des krystallisierten Salzes gleich  $-100.2$  gefunden. Denkt man das Salz aus  $MgSO^4 \cdot 6H^2O$  und  $K^2SO^4$  entstanden, so würden bei der Verbindung beider  $35 K$  frei werden, da die Lösungswärme der Einzelstoffe  $-1 K$  und  $-64 K$ , also zusammen  $-65 K$  beträgt. Nimmt man dagegen an, dass das erste, mit  $70 K$  eingetretene Wasseratom ersetzt sei, so wäre die Lösungs-

wärme des Magnesiumsulfats mit  $-38 + 70 = +32 K$  in Rechnung zu bringen; die der beiden Einzelstoffe betrüge  $-33 K$  und ihre Verbindungswärme daher  $67 K$ . Fragt man schliesslich, unter welcher Wärmetönung die Substitution des einen Wasseratoms im Magnesiumsulfat durch schwefelsaures Kali vor sich geht, so findet man



Es erfolgt also der Ersatz von Wasser durch Kaliumsulfat unter sehr geringer negativer Wärmetönung.

Thomsen hat in derselben Weise, wie das Magnesiumsulfat, auch das Doppelsalz in Bezug auf die Bindungswärme seines Krystallwassers untersucht. Die Resultate sind:

| m      | Q      | Q'    | $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Verhältnis |
|--------|--------|-------|------------|-------------|------------|
| *0     | 106.0  | 0.0   |            |             |            |
| 0.734  | 70.1   | 35.9  | 1.098      | 50.0        | 45.6       |
| *1.098 | 56.0   | 50.0  | 0.959      | 49.2        | 51.3       |
| *2.057 | 6.8    | 99.2  | 0.989      | 28.6        | 28.9       |
| *3.046 | -21.8  | 127.8 | 0.973      | 30.8        | 31.2       |
| *4.019 | -52.1  | 158.1 | 0.613      | 17.2        | 28.1       |
| *4.632 | -69.3  | 175.3 |            |             |            |
| 5.760  | -97.1  | 203.1 | 1.368      | 30.9        | 22.6       |
| *6.000 | -100.2 | 206.2 |            |             |            |

<sup>1)</sup> Th. U. III, 143.

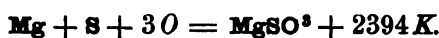


Aus der letzten Spalte ergibt sich eine ungemein grosse Unregelmässigkeit der einzelnen Bindungswärmen. (Siehe Fig. 12.) Mit denen des Magnesiumsulfats zeigt sich nicht die mindeste Ähnlichkeit, so dass die Entwässerungsvorgänge bei beiden Salzen nicht vergleichbar sind. Bemerkenswert und für Grahams oben erwähnte Anschauung sprechend ist die Thatsache, dass die starke Wärmeentwicklung des ersten Krystallwasseratoms beim Magnesiumsulfat hier bei dem Doppelsalz verschwunden ist.

8. **Magnesiumsulfit.** Hartog<sup>1)</sup> löste Magnesiumsulfit in verdünnter Salzsäure und erhielt



Daraus folgt die Bildungswärme unter Rücksicht auf eine Nebenreaktion von 8 K



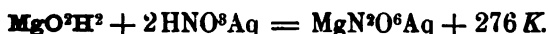
Die Auflösung von  $\text{MgSO}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$  in Salzsäure gab + 12 K, die von  $\text{MgSO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  — 56 K.

Ferner untersuchte Hartog die Verbindung  $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^3 \cdot 3\text{MgSO}^3 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$ , welche sich in Salzsäure mit — 223 K löst. Die Lösungswärmen des Ammoniumsulfits  $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$  unter gleichen Umständen giebt — 75 K, die von  $\text{MgSO}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  — 197 K, woraus sich, falls ein Bedürfnis darnach eintreten sollte, die Bildungswärme berechnen lässt.

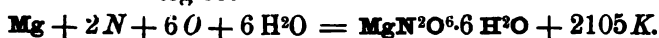
9. **Magnesiumnitrat.** Die älteren Versuche von Andrews<sup>2)</sup> und Favre und Silbermann<sup>3)</sup> über die Neutralisation von Magnesia mit Salpetersäure sind ungenau; zuverlässig ist erst der Wert, den Thomsen<sup>4)</sup> durch Zersetzung von Magnesiumsulfat mit Baryumnitrat erhalten hat. Die Reaktion ergab



In bekannter Weise findet sich hieraus die Neutralisationswärme



Die Bildungswärme des wasserfreien Magnesiumnitrats ist nicht bekannt; wohl aber hat Thomsen die Lösungswärme des sechsfach gewässerten Nitrats gleich — 42 K gefunden, woraus sich die Bildungswärme dieses Salzes ergibt



<sup>1)</sup> C. r. 104, 1794. 1887.

<sup>2)</sup> Pogg. 54, 220. 1841.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1852.

<sup>4)</sup> Pogg. 143, 377. 1871.

10. **Magnesiumphosphat.** Trinatriumphosphat giebt mit Magnesiumsulfat nach Berthelot<sup>1)</sup> einen amorphen Niederschlag unter Entwicklung von 97 *K* für  $(2\text{Na}^3\text{PO}^4 + 3\text{MgSO}^4)$ ; darauf wird der Niederschlag krystallinisch, und es entwickelt sich Wärme, 206 *K*; der Gesamteffekt ist also + 162 *K*. Der krystallinische Körper ist wahrscheinlich ein Natriummagnesiumphosphat.

11. **Ammonium-Magnesiumverbindungen.** Berthelot hat<sup>2)</sup> die charakteristischen Reaktionen zwischen Ammoniak und Magnesiumsalzen thermochemisch untersucht, wobei sich ergab, dass die Bildung der löslichen, durch Natron oder Ammoniak nicht fällbaren Basis keine merkliche Wärmetönung bedingt. So giebt Magnesiumsulfat mit Natron 11 *K* unter Fällung von Hydroxyd. Fügt man Ammoniak ( $2\text{NH}^3$ ) hinzu, so löst sich der grösste Teil desselben ohne jede Wärmetönung auf. Ähnlich verlaufen die entsprechenden anderen Reaktionen, so dass weitere Einzelheiten nicht mitzuteilen sind.

Derselbe hat<sup>3)</sup> die Bildungswärme des analytisch wichtigen Magnesiumammoniumphosphats,  $\text{MgNH}^4\text{PO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ , durch Füllen einer ammoniakhaltigen Binatriumphosphatlösung mit Magnesiumsulfat bestimmt. Die Vermischung von Natriumphosphat entwickelte 9 *K*, die Fällung mit Magnesiumsulfat 150 *K*. Die letztere Wärmeentwicklung ist sehr erheblich und von der Grösse der Neutralisationswärmen.

### § 9. Beryllium.

Spezifische Wärme 0.4084, Atomwärme 0.0379 *K*.

Von den Verbindungen des Berylliums sind nur wenige untersucht; insbesondere ist mit dem Metall selbst keine thermochemische Messung ausgeführt worden. Thomsen<sup>4)</sup> hat die Neutralisationsverhältnisse des Berylliumsulfats erforscht, indem er dasselbe durch successiv hinzugefügte Mengen Kalilösung zersetzte. Für die Reaktion  $\text{BeSO}^4 + n\text{KOH}$  erhielt er

$$\begin{array}{rcl} n = \frac{2}{1} & Q = 63.0 \text{ } K \} & \text{kein Niederschlag} \\ & 89.3 \text{ } „ \} & \\ \frac{4}{3} & 111.4 \text{ } „ \} & \text{Niederschlag} \\ 2 & 151.9 \text{ } „ \} & \end{array}$$

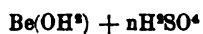
Daraus folgt die Neutralisationswärme, wie sie unten verzeichnet ist; dieselbe steigt nicht ganz proportional der Säuremenge, namentlich zeigen die letzten Anteile Schwefelsäure eine kleinere Wärmeentwicklung

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 353. 1887.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 310. 1887.

<sup>3)</sup> ib. 862.

<sup>4)</sup> Pogg. 143, 497. 1871.



$$n = \frac{1}{3} \quad 63.8 \text{ K}$$

$$\frac{1}{2} \quad 98.8 \text{ „}$$

$$\frac{2}{3} \quad 119.7 \text{ „}$$

$$1 \quad 161.0 \text{ „}$$

Mit Chlorbaryum gab Berylliumsulfat 66.6 K, woraus die Neutralisationswärme 136.5 K folgt. Der Unterschied gegen das Sulfat ist nur 24.5 K, während er sonst 30 bis 32 K beträgt.

Alle diese Umstände, sowie die stark saure Reaktion des Berylliumsulfats, deuten darauf hin, dass die Beryllerde eine nur sehr schwache Basis ist.

Die Lösungswärme des Sulfats  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ist von Thomsen<sup>1)</sup> zu –27.5 K bestimmt worden.

Die Neutralisationswärme des Berylliumfluorids hat Petersen<sup>2)</sup> durch Wechselwirkung zwischen Chlorberyllium und Fluorsilber bestimmt, wobei 326 K beobachtet worden sind. Daraus folgt, dass die Neutralisationswärme der Beryllerde mit Flusssäure 60 K mehr beträgt, als die mit Salzsäure.

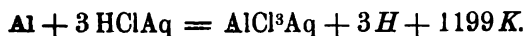
Durch Vergleich der Einwirkung von Flusssäure auf Chlorberyllium einerseits, Salzsäure auf Fluorberyllium andererseits ergab sich die gleiche Differenz zu 61 K. Aus der Neutralisationswärme mit Salzsäure, 136.5, folgt die mit Flusssäure gleich 197 K.

## § 10. Aluminium und seine Verbindungen.

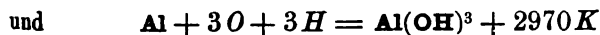
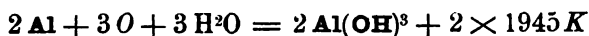
1. **Aluminium.** Spezifische Wärme 0.214, Atomwärme 0.058 K.

2. **Thonerde.** Spezifische Wärme 0.2173, Atomwärme 0.223 K.

Die Auflösung des Metalls in Salzsäure geschah ganz wie früher beschrieben; Thomsen<sup>3)</sup> erhielt dabei



Da die Neutralisationswärme der Thonerde (in dem Zustande, wie sie durch Kali aus ihren Salzen gefällt wird) 280 K beträgt, so folgt



für die Bildungswärme des Hydroxyds.

Baillie und Fery<sup>4)</sup> bestimmten die Bildungswärme des Aluminiumhydroxyds,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , indem sie amalgamiertes Metall einem feuchten

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 172. 1878.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 263. 1869.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 252. 1875.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 246. 1889.

Sauerstoffstrom aussetzen; die Oxydation erfolgt dann bei Zimmertemperatur und ergibt



Der Wert kommt dem von Thomsen für das gefällte Hydroxyd gefundenen nahe. Um ihn weiter zu benutzen, müsste die Lösungswärme des Oxydes  $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  in Salz- oder Schwefelsäure bekannt sein.

3. Chloraluminium. Thomsen bestimmte die Lösungswärme des Chloraluminiums zu  $768\text{ K}$  für  $\text{AlCl}^3$ . Die Bildungswärme dieses Stoffes lässt sich hieraus und aus dem Fundamentalversuch leicht berechnen; sie ergibt sich

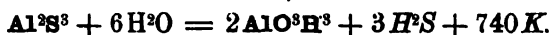


Für das Brom- und Jodaluminium hat Berthelot<sup>1)</sup> die Lösungswärme zu  $853$  und  $890\text{ K}$  bestimmt. Setzt man die Neutralisationswärmen der beiden Salze gleich der des Chloraluminiums, so lassen sich die Bildungswärmen bestimmen.



4. Fluoraluminium. Petersen<sup>2)</sup> bestimmte die Neutralisationswärme mittels teilweiser Zersetzung. Eine Lösung von Fluoraluminium gab mit  $3\text{HClAq}$  eine Wärmeabsorption von  $-12.5\text{ K}$ , eine Lösung von Chloraluminium mit  $3\text{HFIAq}$  eine Wärmeentwicklung von  $59.1\text{ K}$ . Die Differenz dieser Werte ist, wie sich leicht beweisen lässt, gleich der Differenz der Neutralisationswärmen, welche demnach  $71.6\text{ K}$  beträgt. Für Salzsäure ist die Neutralisationswärme gleich  $280\text{ K}$ , für Flusssäure wird sie demnach  $352\text{ K}$ . Die oben erwähnte Reaktion entspricht einer Zerlegung des Chloraluminiums durch Flusssäure zu drei Vierteln, während sonst die Salzsäure sich als weit stärker erweist. Es hängt dies mit dem Umstande zusammen, dass das Fluoraluminium sich nicht wie ein gewöhnliches Fluorid verhält, denn es giebt mit der äquivalenten Natronmenge nicht Fluornatrium und Thonerde, sondern eine starkalkalisch reagierende Flüssigkeit, während Kryolith,  $\text{Na}^3\text{AlF}^6$ , das Natriumsalz der Aluminiumfluorwasserstoffsäure, sich niederschlägt.

5. Schwefelaluminium. Sabatier<sup>3)</sup> zerlegte die aus Aluminium durch Verbrennen im Schwefeldampf erhaltene Substanz in einem geeigneten Apparate mit etwas Wasser; es wurden dabei  $740\text{ K}$  beobachtet



Daraus folgt die Bildungswärme



<sup>1)</sup> C. r. 86, 787. 1878.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 259. 1890.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 22, 88. 1881.

6. **Aluminiumsulfat.** Die Neutralisationswärme ist von Favre und Silbermann<sup>1)</sup> durch Fällen des Alauns mit Ammoniak bestimmt worden. Thomsen<sup>2)</sup> hat später auf ähnliche Weise, nämlich durch Fällen mit Kali, den Wert 305 *K* erhalten, woraus die Neutralisationswärme gleich 632 folgt. Young<sup>3)</sup> hat die Fällung des Alauns durch Kali eingehender untersucht und sich überzeugt, dass sie nicht exakt verläuft, indem basisches Sulfat ausgeschieden wird.

Zur Kontrolle hatte Thomsen seine Alaunlösung mit Barytwasser gefällt; die Wärmetönung betrug 480 *K*, woraus die Neutralisationswärme 627 *K* folgt. Dieser Wert ist vorzuziehen.

Die Lösungswärme des krystallisierten Sulfats mit 18H<sup>2</sup>O ist von Favre und Valson<sup>4)</sup> auf + 41 *K* festgestellt worden.

Favre und Silbermann<sup>5)</sup> haben ferner festgestellt, dass bei der Vermischung wässriger Lösungen von Aluminiumsulfat und Kalium- oder Ammoniumsulfat keine Wärmetönung erfolgt; die Alaune bestehen daher wahrscheinlich nicht in wässriger Lösung.

## § 11. Cer, Lanthan, Didym und Verwandtes.

Wir besitzen über die Verbindungen dieser seltenen Elemente nur einige Messungen von Thomsen<sup>6)</sup>, die ich in nachstehenden Tabellen vereinige. Es wurden die Sulfate mit Barytwasser einerseits, mit Chlorbaryum andererseits gefällt

|                                                | 3BaO·H <sup>2</sup> | 3BaCl <sup>2</sup> |
|------------------------------------------------|---------------------|--------------------|
| La <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>12</sup> | 283 <i>K</i>        | 200 <i>K</i>       |
| Ce <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>12</sup> | 826 „               | 218 „              |
| Di <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>12</sup> | 335 „               | 221 „              |
| Y <sup>2</sup> S <sup>2</sup> O <sup>12</sup>  | 855 „               | 228 „              |

Daraus folgen die Neutralisationswärmen

|                                               | 3H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> | 6HCl         |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|--------------|
| La <sup>2</sup> O <sup>2</sup> H <sup>6</sup> | 824 <i>K</i>                    | 751 <i>K</i> |
| Ce <sup>2</sup> O <sup>2</sup> H <sup>6</sup> | 781 „                           | 725 „        |
| Di <sup>2</sup> O <sup>2</sup> H <sup>6</sup> | 772 „                           | 719 „        |
| Y <sup>2</sup> O <sup>2</sup> H <sup>6</sup>  | 752 „                           | 707 „        |

Dieselben betragen, auf ein Äquivalent berechnet, 125 bis 136 *K* für Schwefelsäure, 118 bis 125 *K* für Salzsäure; sie sind grösser als bei den Sesquioxiden des Aluminiums, Chroms und Eisens und nähern sich denen der Monoxyde. Dagegen ist die Differenz Schwefelsäure-Salzsäure kleiner, als bei den Monoxyden.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>2)</sup> Pogg. 143, 497. 1871.

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 8, 23. 1886.

<sup>4)</sup> C. r. 75, 583, 1873.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 422. 1853.

<sup>6)</sup> B. 7, 31. 1874.

Ferner hat Thomsen einige Lösungswärmen bestimmt

|                                                                           |         |
|---------------------------------------------------------------------------|---------|
| $\text{Ce}^2\text{S}^2\text{O}^{12} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ | + 161 K |
| $\text{Di}^2\text{SO}^4 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$                        | 63 „    |
| $\text{Y}^2\text{SO}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$                         | 107 „   |
| $\text{Er}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3)^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ | 14 „    |

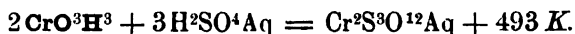
## § 12. Chrom und seine Verbindungen.

1. **Chrom.** Spezifische Wärme 0.100, Atomwärme 0.053 K.

2. **Chromoxyd.** Spezifische Wärme 0.1796, Atomwärme 0.274 K.

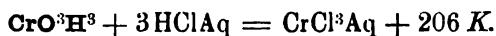
Die Bildungswärme der Chromverbindungen lässt sich nicht angeben, da bisher keine Reaktion thermochemisch untersucht wurde, bei welcher metallisches Chrom beteiligt ist.

Thomsen hat<sup>1)</sup> die Neutralisationswärme des Chromoxyds für Schwefelsäure und Salzsäure gemessen; durch Zersetzung von Chromalaun mit Kali die erstere, mit Chlorbaryum die zweite. Die erste Reaktion gab 445 K, bezogen auf  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , woraus die Neutralisationswärme folgt



Der Wert liegt zwischen dem für Thonerde und dem für Eisenoxyd und deutet an, dass auch die basischen Eigenschaften des Chromoxyds zwischen denen der genannten Stoffe die Mitte halten.

Für die Zerlegung von Chromalaun mit Chlorbaryum (4 Atome) erhielt Thomsen 245 K, woraus die Neutralisationswärme für Salzsäure sich berechnet



Ähnliche Versuche sind von Berthelot<sup>2)</sup> gemacht worden. Für die Zersetzung des Chromalauns mit Kali fand er (bei 8°) 493 K, woraus die Neutralisationswärme 235 K folgt. Die Reaktion mit Chlorbaryum gab 229 K. Die Unterschiede liegen zum Teil in den Temperaturverschiedenheiten; indessen macht Berthelot darauf aufmerksam, dass das Chromoxyd je nach der Art der Fällung verschiedene Zustände zeige und verschiedene Wärmetönungen geben könne (s. w. u.).

Ferner ist bemerkenswert, dass Schwefelsäure in grossem Überschusse auf Chromalaun unter Erwärmung einwirkt; Berthelot beobachtete 10 K. Da das Kaliumsulfat des Alauns unter diesen Umständen etwa — 20 K absorbiert, so beträgt der Wärmeeffekt des Chromsulfats 30 K.

Die Lösungswärme des Chromalauns beträgt nach Thomsen<sup>3)</sup> — 223 K, die des Chromsulfats  $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$  nach Favre und Valson<sup>4)</sup> — 33 K.

<sup>1)</sup> Pogg. 148, 497. 1871.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 1, 101. 1883.

<sup>3)</sup> Th. U. III, 201.

<sup>4)</sup> C. r. 75, 583. 1873.

3. **Chromchlorid.** Eine eingehende Untersuchung der verschiedenen Modifikationen des Chromchlorids und der Chromsalze ist von A. Recoura<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine sehr konzentrierte Lösung des Chlorids erhält man ein Salz von der Zusammensetzung  $2\text{CrCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , welches sich mit  $-8\text{ K}$  in Wasser löst. Die Lösung ist unbeständig, indem sich ihre grüne Farbe langsam in blauviolett verwandelt; augenblicklich kann man die Änderung bewerkstelligen, wenn man durch Natron Chromoxyd aus der Lösung fällt und dasselbe alsbald wieder in Salzsäure auflöst. Die Fällung der grünen Lösung mit Natron giebt  $315\text{ K}$ , die Auflösung des Niederschlages in Salzsäure  $207\text{ K}$ . Fällt man die erhaltene Lösung von neuem mit Natron, so werden nur  $222\text{ K}$  beobachtet; die erneute Auflösung giebt  $204\text{ K}$  also die frühere Zahl. Die Neutralisationswärme von  $3\text{NaOH}$  ist mit Salzsäure von Recoura unter seinen Versuchsumständen gleich  $428\text{ K}$  gefunden worden; die des frisch gefällten Chromoxyds zu grüner Lösung beträgt somit nur  $113\text{ K}$ , während die Lösung des Oxyds in Salzsäure zu blauvioletter Lösung  $207\text{ K}$ , fast den doppelten Wert, ergibt. Der Übergang aus grüner Lösung in violette entwickelt also  $94\text{ K}$ . Bewahrt man die grüne Lösung auf, so nimmt die Fällungswärme mit Natron stetig ab und beträgt nach 15 und 30 Tagen nur noch  $220\text{ K}$ , einer so gut wie vollständigen Umwandlung in die violette Form entsprechend. Konzentriertere Lösungen gehen bei  $80^\circ$  um so vollständiger in die grüne Form über, je konzentrierter sie sind. Aus violetten Lösungen lässt sich durch Füllen mit Chlorwasserstoff ein graues Salz  $2\text{CrCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  erhalten, welches sich mit  $2 \times 120\text{ K}$  in Wasser zu violetter Flüssigkeit löst.

Das wasserfreie pfirsichblütenfarbene Chromchlorid löst sich nach der Entdeckung von Peligot schnell in einer Lösung, welche Chlorür enthält, während es in Wasser unlöslich ist. Die Lösungswärme ist beträchtlich,  $359\text{ K}$  für  $\text{CrCl}_3$ ; die Lösung ist ein Gemenge von grünem und violetter Salz, da sie mit Natron  $262\text{ K}$  giebt, annähernd das Mittel der Zahlen  $315$  und  $222$  für das grüne, resp. violette Salz. Eine gleiche Lösung erhält man, wenn man die des Chromchlorürs,  $\text{CrCl}_2$ , durch gasförmiges Chlor in Chlorid umwandelt.

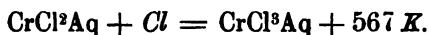
Die grünen unkrystallisierbaren Lösungen, welche man durch Erhitzen von Chromalaun und dergl. erhält, sind von den obenerwähnten grünen Chloridlösungen verschieden; sie sind Salze eines zweisäurigen Chromoxyds.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 10, 5. 1887.

**4. Chromchlorür.** Durch Reduktion einer sauren Chromchloridlösung mit Zink und Fällung mit Chlorwasserstoff erhält man das Salz  $\text{CrCl}^2_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welches sich mit  $+20\text{ K}$  in Wasser löst. Das wasserfreie Salz hat die Lösungswärme  $+186\text{ K}$ . Die Lösung absorbiert Sauerstoff und bildet unter starker Wärmeentwicklung ein Oxychlorid:



Durch die Oxydation einer alkalischen Lösung des Chlorürs mit Chlor erhielt Recoura die Beziehung



In der mit Sauerstoff oxydierten Lösung ist das zweisäurige Chromoxyd enthalten, da der Niederschlag mit Natron sich in  $2\text{HCl}$  völlig mit  $141\text{ K}$  löst, und ein weiterer Zusatz von Salzsäure die Wärmeentwicklung nicht vermehrt. Ebenso giebt ein Zusatz von Salzsäure zu der Oxychloridlösung nur eine verschwindende Wärmeentwicklung ( $+6\text{ K}$ ).

**5. Chrombromid.** Wenn Chromsäure mit einem Überschuss von starker Bromwasserstoffsäure eingedampft wird, so entweicht Brom, und aus der konzentrierten Lösung krystallisiert nach Recoura<sup>1)</sup> ein Salz  $\text{CrBr}^3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  von lebhaft grüner Farbe, welches sich unter Entwicklung von  $7\text{ K}$  in Wasser mit grüner Farbe auflöst. Die Lösung wandelt sich schnell unter Wärmeentwicklung um, indem sie violett wird, in einigen Stunden bei Zimmertemperatur, fast augenblicklich in der Wärme.

Wird die frische grüne Lösung mit Natron gefällt, so entwickelt sie  $331\text{ K}$ . Die violette giebt  $216\text{ K}$ . Die Umwandlung der grünen Lösung in die violette entwickelt sonach  $115\text{ K}$ .

Durch Einleiten von Bromwasserstoff in die durch Erhitzen violett gemachte Lösung des grünen Salzes unter Abkühlung erhält man ein blaues Salz  $\text{CrBr}^3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dessen Lösungswärme  $+144\text{ K}$  ist, während das grüne nur  $7\text{ K}$  giebt. Die Lösung ist violett und giebt mit Natron unmittelbar  $216\text{ K}$ , ist also identisch mit den umgewandelten Lösungen des grünen Salzes. Somit wird die Umwandlung des festen grünen Salzes in das isomere blaue eine Wärmeabsorption von  $-22\text{ K}$  bedingen. Bei  $100^\circ$  wandelt sich das blaue Salz in das isomere grüne um; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Umwandlung nicht am reinen Salze, wohl aber, wenn dasselbe mit Mutterlauge getränkt ist.

**6. Chromfluorid.** Petersen<sup>2)</sup> zersetzte festes Chromfluorid mit Kali und fand, dass Chromoxyd mit drei Äquivalenten Flusssäure folgeweise

<sup>1)</sup> C. r. 110, 1029. 1891.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 408. 1889.



102 K, 79 K und 71 K, zusammen 252 K giebt. Ein Säureüberschuss giebt eine geringe Wärmeentwicklung von 4 K zu erkennen.

7. **Chromsulfat.** Ähnlich wie beim Chlorid und Bromid lassen sich beim Chromsulfat verschiedene Modifikationen erhalten. Recoura<sup>1)</sup> stellte fest, dass beim Erhitzen, wobei die Flüssigkeit grün wird, freie Säure entsteht. Letztere lässt sich daran erkennen, dass bei ihrer Neutralisation mit Natron kein Niederschlag von Chromoxyd entsteht, und dass die Wärmeentwicklung denselben Wert 156 K zeigt, wie die der freien Schwefelsäure. Die Zersetzung entspricht der Formel  $2\text{Cr}^2(\text{SO}^4) + \text{H}^2\text{O} = \text{Cr}^4(\text{SO}^4)^5\text{O} + \text{H}^2\text{SO}^4$ .

Wird aus diesem Salz durch Natron das Chromoxyd gefällt, so entsteht eine viersäurige Base  $\text{Cr}^2\text{O}(\text{OH})^4$ , welche sich in zwei Molekeln Schwefelsäure mit 350 K löst<sup>2)</sup>, während ein Überschuss von Schwefelsäure keine Wirkung hat. Die gleiche Base wird erhalten, wenn man ein im festen Zustande hergestelltes grünes Chromsulfat mit Natron fällt. Indessen ist die Lösung dieses Salzes von der durch die Hitze grün gewordenen Lösung verschieden, denn die erste giebt mit sechs Äquivalenten Natron 630 K, während die durch Hitze grün gewordene 588 K giebt. Durch Erhitzen geht auch die erste Lösung in die letzte über.

Die Lösung des festen grünen Salzes enthält kein eigentliches Sulfat, sondern eine Chromsulfonsäure, denn sie wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, auch erfolgt auf Zusatz desselben keine Wärmetönung.

8. **Chromsäure.** In Bezug auf die Chromsäure hat Morges<sup>3)</sup> Mitteilungen über die Lösungswärme gemacht. Die gesamte Lösungswärme beträgt 22·8 K; ein Atom Chromsäure giebt successive mit je einem Atom Wasser 5·8, 3·4, 2·6, 1·4, 1·7, 0·8 K. Diese Wärmewirkungen sind sehr gering. Graham hatte 21 K gefunden. Sabatier<sup>4)</sup> bestimmte die Lösungswärme zu 19 K.

Die Neutralisationswärme ist in Bezug auf Natron von Thomsen untersucht worden; sie wurde für das normale Salz 247, für das Bichromat 263 K gefunden. Sabatier fand für Kali 254 K und 270 K. Das Kaliumbichromat giebt mit Ammoniak neutralisiert  $(\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 2\text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{KNH}^4\text{CrO}^4)$   $2 \times 106$  K. Das erhaltene Salz hat die Lösungswärme — 53 K. Ferner wurden folgende Lösungswärmen gemessen

<sup>1)</sup> C. r. 112, 1439. 1891.

<sup>2)</sup> C. r. 113, 1088. 1891.

<sup>3)</sup> C. r. 86, 1444. 1878.

<sup>4)</sup> C. r. 106, 267. 1886.

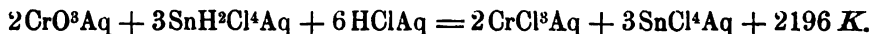
|                          |                                               |
|--------------------------|-----------------------------------------------|
| $K^2CrO^4$               | — 48 <i>K</i> und — 53 <i>K</i> (Graham)      |
| $K^2Cr^2O^7$             | — 80 „ (Graham), — 85 <i>K</i> (Berthelot)    |
| $K^2Cr^2O^{10}$          | — 92 „ (Graham)                               |
| $Na^2CrO^4$              | 21 bis 24 <i>K</i> (Berthelot <sup>1)</sup> ) |
| $Na^2CrO^4 \cdot 4H^2O$  | — 76 <i>K</i> (Berthelot <sup>1)</sup> )      |
| $Na^2CrO^4 \cdot 10H^2O$ | — 158 „ (Berthelot <sup>1)</sup> )            |
| $(NH^4)^2Cr^2O^7$        | — 124 „ (Berthelot <sup>1)</sup> )            |
| $(NH^4)^2CrO^4$          | — 54 „ (Sabatier).                            |

Durch die Neutralisation des Ammoniumbichromats mit Ammoniak erhielt Berthelot<sup>2)</sup> 204 *K*, durch Zerlegung des neutralen Salzes mit Kali 32 *K*. Demnach ist die Neutralisationswärme des normalen Ammoniak-salzes 215 *K*, die des Bichromats 226 *K*.

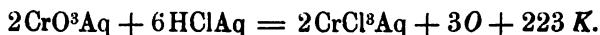
Das Chromylchlorid ist (l. c.) gleichfalls von Berthelot untersucht worden, indem er es mit Wasser zersetzte. Er erhielt



Endlich hat Thomsen die thermische Charakteristik der Chrom-säure als Oxydationsmittel angegeben, indem er eine wässrige Lösung derselben mit Zinnchlorür reduzierte<sup>3)</sup>

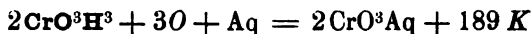


Da die Neutralisationswärme des salzsauren Chromoxyds 206 *K* und die Oxydationswärme des Zinnchlorürs 657.6 *K* pro Atom beträgt, so folgt



Die geringe Wärmeentwicklung steht in scharfem Gegensatze zur energisch oxydierenden Wirkung einer angesäuerten Lösung von Chrom-säure. Etwas mehr Wärme wird frei, wenn Schwefelsäure zum An-säuern benutzt wird, nämlich 304 *K*. Wendet man Kaliumchromat und Schwefelsäure an, so wird hieran nicht viel geändert, da die Oxydation wohl niemals momentan erfolgt, und die kleine Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumbichromat, 50 *K*, somit selbständig abläuft.

Die Wärmetönung bei der Umwandlung von Chromoxyd in Chrom-säure durch freien Sauerstoff kann man gleichfalls berechnen, indem man die Neutralisationswärme des Chromchlorids in Abzug bringt. Man erhält



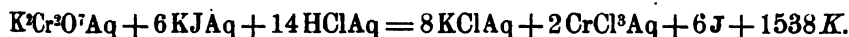
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 18, 133. 1879.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 1, 94. 1888.

<sup>3)</sup> Pogg. 151, 194. 1874.

Die Reaktion müsste also unter Wärmeentwicklung vor sich gehen. Sie findet aber nicht statt, nicht einmal in alkalischer Lösung, wo die Neutralisationswärme der Chromsäure die Gesamtwärmeentwicklung auf 570 *K* erheben würde.

Von Berthelot<sup>1)</sup> ist gleichfalls die Reduktionswärme der Chromsäure bestimmt worden; zuerst zersetzte er eine Lösung von Kaliumbichromat mit Jodkalium und Salzsäure



Daraus folgt die Oxydationswärme des Chromoxyds zu Chromsäure gleich 143 *K*.

Ferner fand er durch Reduktion von neutralem Kaliumchromat mit Zinnchlorür 2398 *K*, mit saurem 2362 (bezogen auf  $\text{Cr}^2$ ). Die Umrechnung auf freie Chromsäure giebt 2370, resp. 2350 *K*, also viel grössere Werte, als Thomsen sie gefunden hatte. Die Oxydationswärme des Oxyds würde nach Thomsens Zahlen für die Reduktion mit Zinnchlorür auf 25 *K* heruntergehen. Berthelot nimmt für die Oxydationswärme des Zinnchlorürs einen anderen Wert an und gelangt dadurch zu Zahlen, die um 102 und 106 *K* liegen. Die Erklärung dieser grossen Unterschiede steht noch aus.

### § 13. Mangan und seine Verbindungen.

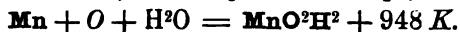
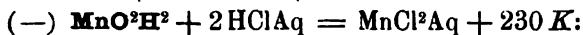
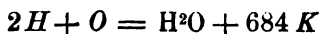
1. **Mangan.** Spezifische Wärme 0.122, Atomwärme 0.067 *K*.

2. **Manganoxydul.** Spezifische Wärme 0.1570, Atomwärme 0.111 *K*

Unsere Kenntnis der Verbindungswärme der Manganverbindungen von den Elementen aus verdanken wir ausschliesslich einer Versuchsreihe von Thomsen<sup>2)</sup>, bei welcher in derselben Weise, wie bei zahlreichen anderen Metallen, Manganchlorür durch Einwirkung von Mangan auf Salzsäure gebildet wurde. Die gewöhnlichen Korrekturen wurden angebracht; alsdann war das Ergebnis:



Wird hierzu die Bildungswärme des Wassers und die negativ genommene Neutralisationswärme des Manganoxyduls addiert, welch letztere 230 *K* (S. 211) beträgt, so folgt die Bildungswärme des Hydroxyds gemäss folgenden Gleichungen



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 1, 105. 1884.  
Ostwald, Chemie II. 1. 2. Aufl.

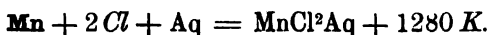
<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 403. 1875.  
19

Die Bildungswärme gilt für den Zustand des Hydroxyds, wie dasselbe durch ein Alkali aus der Salzlösung niedergeschlagen wird.

Die Neutralisationswärme des Manganoxyduls mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist von Thomsen schon wiederholt bestimmt worden, so von Andrews<sup>1)</sup> und Favre und Silbermann<sup>2)</sup>, doch sind die Zahlen nicht genau.

3. **Manganchlorür.** Spezifische Wärme 0.1425, Atomwärme 0.180 K.

Addiert man zu der Zahl 494 K, welche Thomsen durch Auflösen von Mangan in Salzsäure erhalten hat, die doppelte Bildungswärme der letzteren, 786 K, so folgt



Die Lösungswärme des Manganchlorürs ist von Thomsen gleichfalls bestimmt (l. c.) und gleich 160 K gefunden worden. Somit folgt



Die Lösungswärme des Salzes mit 4H<sup>2</sup>O ist von demselben Autor gleich +15 K gefunden worden<sup>3)</sup>, so dass die Bindungswärme der vier Wasseratome 145 K oder durchschnittlich 36 K für jedes Atom beträgt.

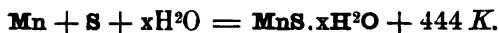
4. **Manganfluorür.** Durch Zersetzen von Fluorsilber mit Manganchlorür fand Petersen<sup>4)</sup> 317 K, woraus die Neutralisationswärme gleich 271 K sich ergibt. Das Fluorür bleibt gelöst.

5. **Manganfluorid** ist gleichfalls von Petersen<sup>5)</sup> untersucht worden. Da das wasserfreie Salz, MnF<sub>3</sub>, beim Auflösen in Wasser zersetzt wird, so hat er die flusssäurehaltige Lösung mit Kali niedergeschlagen und daraus die Neutralisationswärme Mn(OH)<sup>3</sup> + 3HF1Aq zu 258 K berechnet.

6. **Mangansulfür.** Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Mangansulfat erhielt Thomsen<sup>6)</sup> hydratisches Sulfür unter Wärmeentwicklung:



Daraus folgt die Bildungswärme



Berthelot<sup>7)</sup> giebt für die Wechselwirkung von Manganhydroxyd und Schwefelwasserstoff 102 K, woraus die Bildungswärme 440 K folgt.

<sup>1)</sup> Pogg. 66, 40. 1845.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 325. 1877.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 411. 1889.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

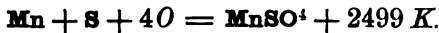
<sup>6)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 395. 1889.

<sup>7)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 6. 1879.

7. **Mangansulfat.** Spezifische Wärme 0.182, Atomwärme 0.274 *K*. Für das Salz  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  betragen die Werte 0.323, resp. 0.778 *K*.

Ausser den früher mitgeteilten Messungen Thomsens (S. 211), welche die Neutralisationswärme zu 265 *K* ergaben, besitzen wir, wie gleichfalls schon erwähnt wurde, ältere Daten von Andrews und Favre und Silbermann, die keine Bedeutung mehr haben.

Die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats ist zuerst von Graham<sup>1)</sup> bestimmt worden; später hat Thomsen<sup>2)</sup> sowohl diese, wie die des Salzes mit  $5\text{H}_2\text{O}$  und einer Reihe zwischenliegender Hydrate untersucht. Das wasserfreie Salz gab 138 *K* (130 *K* nach Graham); hieraus folgt in bekannter Weise die Bildungswärme des Sulfats aus den Elementen



Was die Hydrate des Sulfats anlangt, so fand Thomsen folgende Werte für die Lösungswärme der Salze  $\text{MnSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

| <i>m</i> | <i>Q</i> | <i>Q'</i> | $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Verhältnis |
|----------|----------|-----------|------------|-------------|------------|
| 0        | 137.9    | 0         | 1.050      | 60.6        | 57.7       |
| 1.050    | 77.3     | 60.6      | 0.910      | 14.2        | 15.6       |
| 1.960    | 63.1     | 74.8      | 0.938      | 21.5        | 22.9       |
| 2.998    | 41.6     | 96.3      | 0.914      | 17.1        | 18.7       |
| 3.912    | 24.5     | 113.4     | 1.088      | 24.1        | 22.2       |
| 5.000    | 0.4      | 137.5     |            |             |            |

Man findet in der letzten Spalte dieselben auffälligen Unregelmässigkeiten, wie sie mehrfach bei den Sulfaten der Magnesia-reihe hervorgehoben wurden. Fig. 13. Ziemlich naheliegend sind die von Favre und Valson<sup>3)</sup> gegebenen Zahlen.

Einfacher zeigen sich die Verhältnisse bei dem Kalium-doppelsalz,  $\text{K}^2\text{MnS}^2\text{O}^8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welches Thomsen gleichfalls untersuchte. Es ergab sich

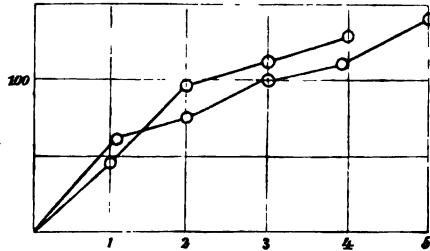


Fig. 13.

| <i>m</i> | <i>Q</i> | <i>Q'</i> | $\Delta m$ | $\Delta Q'$ | Verhältnis |
|----------|----------|-----------|------------|-------------|------------|
| 0        | 63.8     | 0         | 0.995      | 45.9        | 45.0       |
| 0.995    | 17.7     | 45.9      | 1.056      | 47.9        | 45.3       |
| 2.051    | — 30.0   | 93.8      | 0.857      | 14.5        | 16.9       |
| 2.908    | — 44.5   | 108.3     | 1.092      | 19.9        | 18.2       |
| 4.000    | — 64.4   | 128.2     |            |             |            |

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 30, 152. 1843.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 18, 26. 1878.

<sup>3)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

Wie man sieht, geben die Wasseratome paarweise eine annähernd gleiche Wärmeentwicklung.

8. **Manganselenür.** Fabre<sup>1)</sup> erhielt durch Erhitzen von Mangan in Selendampf ein schwarzes, krystallinisches Selenür  $\text{MnSe}$ . Um die Bildungswärme zu bestimmen, löste er einerseits das Selenür, andererseits metallisches Mangan in Brom und Wasser. Die erste Reaktion ergab 628  $K$ , die zweite 109  $K$ , woraus folgt



Amorphes Manganselenür wurde durch Fällung von Mangansulfat mit Selenatrium unter Entwicklung von 142  $K$  erhalten. Die Bildungswärme des amorphen Selenürs ist hiernach 278  $K$ .

9. **Mangannitrat.** Von Thomsen ist die Neutralisationswärme (S. 211) zu 230  $K$  bestimmt worden. Die Lösungswärme ist nur für das Salz mit  $6\text{H}_2\text{O}$  bekannt, für welches sie nach demselben Autor — 62  $K$  beträgt. Die Bildungswärme ergibt sich daraus

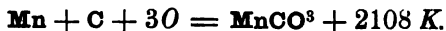


10. **Manganphosphat.** Berthelot<sup>2)</sup> fand, dass Trinatriumphosphat und Manganchlorür zuerst einen amorphen Niederschlag unter Wärmeabsorption, 99  $K$ , geben; dann wird der Niederschlag krystallinisch und besteht wahrscheinlich aus dem Doppelsalz  $\text{MnNaPO}_4$ ; dabei findet eine Wärmeentwicklung von 65  $K$  statt; der Gesamteffekt bleibt somit negativ, — 34  $K$ .

11. **Mangankarbonat.** Durch Fällern von Mangansulfat mit Natriumkarbonat in wässriger Lösung erhielt Thomsen<sup>3)</sup>



also eine Wärmebindung, trotzdem sich ein fester Körper ausscheidet. Die Neutralisationswärme, bezogen auf gelöste Kohlensäure, folgt daraus zu 132  $K$ , und die Bildungswärme des Karbonats



12. **Kaliumpermanganat.** Spezifische Wärme 0.179, Atomwärme 0.283  $K$ .

Die Bildungswärme dieses Salzes hat ein besonderes Interesse durch seine Anwendung als energisches Oxydationsmittel, indem es in saurer Lösung in Oxydulsalz und Sauerstoff übergeht. Thomsen<sup>4)</sup> hat diese Reduktion sowohl mit Zinnchlorür wie mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt und nach beiden Methoden übereinstimmende Zahlen erhalten.

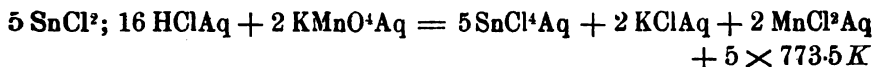
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 523. 1887.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 859. 1887.

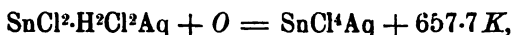
<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 38. 1880.

<sup>4)</sup> Th. U. II, 452.

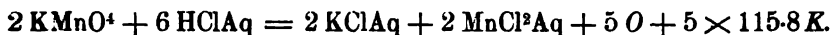
Wenn eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür durch freien Sauerstoff in Zinnchlorid übergeht, so werden dabei (s. w. u.) für jedes Atom Sauerstoff 657.7  $K$  frei. Bei der Wechselwirkung von Kaliumpermanganat und Zinnchlorür erhielt aber Thomsen



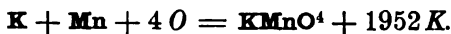
Da nun, wie erwähnt.



so folgt

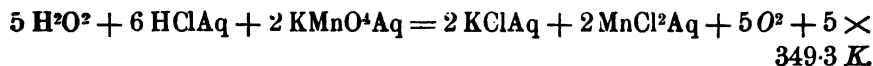


Da die Bildungswärmen sämtlicher Glieder ausser dem ersten bekannt sind, so folgt

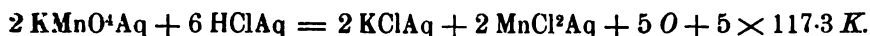


Hierbei ist bereits die Lösungswärme des Kaliumpermanganats benutzt, welche von Thomsen<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup> übereinstimmend zu  $-104$ , resp.  $-102 K$  bestimmt worden ist.

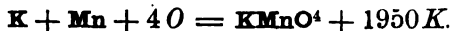
Zu einer ziemlich naheliegenden Zahl führte die Zersetzung mit Wasserstoffhyperoxyd, wobei, wie bekannt, beide Stoffe gleichviel Sauerstoff verlieren



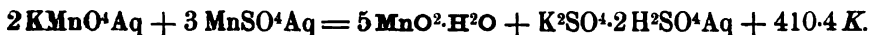
Da der Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd unter Entwicklung von 230  $K$  für jedes Sauerstoffatom stattfindet, so folgt



Die Bildungswärme des Kalisalzes wird hiernach 1948  $K$  und im Mittel



Eine zweite Art der Zersetzung erleidet das Kaliumpermanganat unter bestimmten Umständen, indem es nur  $1\frac{1}{2}$  Atome Sauerstoff abgibt und Manganhyperoxydhydrat liefert. Thomsen hat die entsprechende Wärmemenge durch gegenseitige Fällung von Mangansulfat und Kaliumpermanganat bestimmt<sup>3)</sup>. Er erhielt

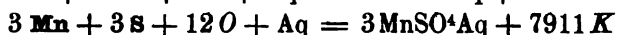
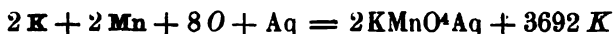


<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.

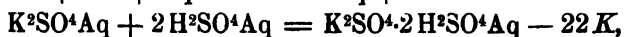
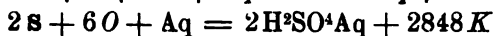
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 74. 1875.

<sup>3)</sup> Pogg. 150, 51. 1873; auch Th. U. II, 459.

Addiert man

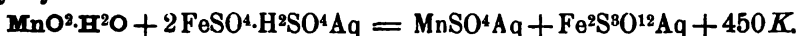


und subtrahiert

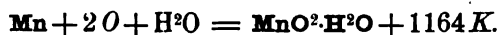


so folgt  $5 \text{ Mn} + 10 \text{ O} + 5 \text{ H}^2 \text{ O} = 5 \text{ MnO}^2 \cdot \text{H}^2 \text{ O} + 5 \times 1161 \text{ K}.$

Ferner bestimmte Thomsen die Bildungswärme des Manganhyperoxydhydrats durch Reduktion desselben mit Eisenvitriol

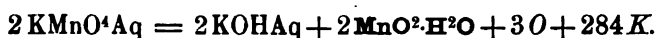


Durch eine entsprechende Rechnung erhält man



Das Mittel ist 1163 K. Da die Zahl um 215 K die Bildungswärme des Manganoxydulhydrats übertrifft, so ist durch diesen Wert die Wärmeentwicklung gegeben, welche bei der Oxydation des Oxyduls zu Hyperoxyd durch freien Sauerstoff stattfindet.

Endlich ist noch die Frage zu beantworten, welche Wärmetönung beim Zerfall von Kaliumpermanganat in Kali, Mangandioxyd und Sauerstoff stattfindet. Man findet



Auf jedes Sauerstoffatom kommen 95 K. Indessen ist diese Reaktion thermochemisch nur mit grösster Vorsicht zu benutzen, da das hydratische Superoxyd mit ungewöhnlicher Stärke Alkalien an sich reisst und vermutlich eine entsprechende Wärmeentwicklung veranlasst. Es ist deshalb zweckmässiger, bei derartigen Vorgängen schliesslich, wie Berthelot es thut, das Superoxyd durch ein geeignetes Reduktionsmittel in saurer Lösung in Oxydulsalz überzuführen.

13. **Kohlenstoffmangan, Ferromangan und Verwandtes.** Ebenso wie die Verbindungen des Eisens (S. 304) haben Troost und Hautefeuille<sup>1)</sup> die des Mangans mit Hilfe von Quecksilberchlorid untersucht.

Das Kohlenmangan verhält sich entgegengesetzt wie das Kohleneisen; es entwickelt beim Auflösen weniger Wärme, und die Verbindung von Kohlenstoff und Mangan erfolgt also unter Wärmeentwicklung, 180 cal. für ein Prozent Kohle in einem Gramm Mangan. Auch Siliciummangan entsteht unter starker Wärmeentwicklung, desgleichen Bormangan.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 60. 1876.



Die Legierungen von Eisen und Mangan, das Ferromangan der Industrie, entstehen ebenfalls unter Wärmeentwicklung.

#### § 14. Eisen und seine Verbindungen.

1. **Eisen.** Spezifische Wärme 0.114, Atomwärme 0.064 K.

Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Eisens von der Temperatur haben wir eine Arbeit von Pionchon<sup>1)</sup>. Darnach ist die zwischen 0° und t° von 1 g Eisen aufgenommene Wärme nicht durch eine Formel von der Gestalt  $q_t = bt + ct^2 + dt^3$  darstellbar, sondern es sind dazu mehrere Formeln nötig, deren Koeffizienten sind

| bis  | b      | 10°c    | 10°d    |
|------|--------|---------|---------|
| 660° | 0.1101 | + 0.258 | + 0.547 |
| 723° | 0.5780 | — 14.86 | + 11.95 |

Zwischen 723° und 1000° ist der Gang linear und entspricht der Formel

$$q_t = 0.218 t - 39.$$

Die grosse Änderung der Wärmekapazität in der Nähe von 700° fällt mit dem Verlust der magnetischen Eigenschaften zusammen. Über 723° ist die Atomwärme 0.122, also doppelt so gross, wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Zwischen 1000° und 1158° gilt die Formel

$$q_t = 0.1989 t - 23.44.$$

Die technisch so wichtigen verschiedenen Härtezustände des Eisens haben zu der Vermutung geführt, dass es zwei Modifikationen desselben gebe. Osmond<sup>2)</sup> hat verschiedene Eisensorten in verschiedenen Härtezuständen, nämlich weich, gehämmert und durch Ablöschen gehärtet, in Kupferchloridlösung gelöst und dabei verschiedene Wärmetönungen beobachtet. Setzt man die für weiches Metall beobachtete gleich eins, so stehen die anderen in folgenden Verhältnissen:

|                     |             | gehämmert | abgelöscht |
|---------------------|-------------|-----------|------------|
| Sehr weicher Stahl  | 0.17% Kohle | 1.045     | —          |
| Mittelweicher Stahl | 0.54 „ „    | 1.045     | 1.052      |
| Werkzeugstahl       | 1.17 „ „    | 1.065     | 1.084      |
| Weisses Gusseisen   | 4.10 „ „    | —         | 1.150      |

Die harten Formen geben also eine grössere Wärmeentwicklung, und zwar in dem Masse, als der Kohlenstoffgehalt steigt.

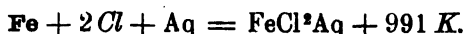
2. **Eisenoxydul.** Über die Wärmeentwicklung bei der direkten Verbindung von Eisen mit Sauerstoff besitzen wir seit 1827 Angaben.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 72: 1887.

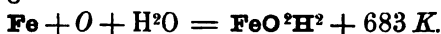
<sup>2)</sup> C. r. 100, 1228. 1885.

C. Despretz<sup>1)</sup> fand, dass 1 g Sauerstoff dabei 5325 cal. giebt. In Dulong's hinterlassenen Papieren<sup>2)</sup> findet sich die Angabe, dass 1 l Sauerstoff mit Eisen 6217 cal. entwickelt. Auf ein Atom Sauerstoff, 16 g, umgerechnet, lauten die Zahlen in unseren Einheiten 852 *K* und 694 *K*. Für thermochemische Zwecke sind sie nicht verwertbar, da man nicht weiss, was bei der Verbrennung entstanden ist. Dasselbe gilt für die Angabe von Andrews<sup>3)</sup>, nach welcher die Oxydationswärme 940 *K* betragen soll. Woods<sup>4)</sup>, Favre und Silbermann<sup>5)</sup> bestimmten die Bildungswärme der Eisenverbindungen auf einem sehr weitläufigen Wege, indem sie erst die der Zinkverbindungen durch Zersetzen von verdünnter Schwefelsäure mit Zink, dann die der Kupferverbindungen durch Fällern mit metallischem Zink und endlich die der Eisenverbindungen durch Zerlegen des Kupfersulfates mit Eisen feststellten. Da alle Messungen mit dem unzuverlässigen Quecksilberkalorimeter gemacht wurden, ist das Resultat sehr ungenau ausgefallen, indessen ist die Untersuchung bemerkenswert durch die methodische Verknüpfung der Einzelversuche.

Die entscheidenden Versuche über die Bildungswärme der Oxyde des Eisens sind durch Vermittelung der Chloride gemacht worden. Zunächst hat Andrews<sup>6)</sup> Chlor, Eisen und Wasser aufeinander wirken lassen, wobei eine wässrige Lösung von Eisenchlorür entstand. Dabei wurden 2514 cal. Fahrenheit durch 1 g Chlor entwickelt, also in unseren Einheiten



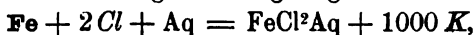
Später<sup>7)</sup> hat derselbe eine Lösung von Eisenchlorür mit Kali gefällt und dabei + 70 *K* beobachtet, wodurch sich die Bildungswärme des Hydroxyds ergibt



Die neueren Versuche von Thomsen<sup>8)</sup> sind durch Zerlegung von wässriger Salzsäure mit Eisen ausgeführt worden, nach der bereits mehrfach geschilderten Methode. Das Ergebnis ist nach Anbringung der Korrekturen (vgl. S. 263)



woraus unter Zufügung der Bildungswärme der Salzsäure, 786 *K*, die des Eisenchlorürs in wässriger Lösung folgt



um ein Prozent mehr, als der direkte Versuche von Andrews.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. 37, 180. 1827.

<sup>2)</sup> Pogg. 75, 27. 1848.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 442. 1853.

<sup>7)</sup> Pogg. 66, 30. 1845.

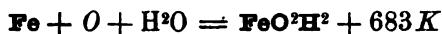
<sup>5)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (4) 3, 43. 1852.

<sup>6)</sup> Pogg. 59, 439. 1843.

<sup>8)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 419. 1875.

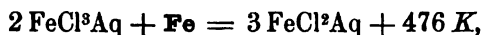
Die Versuche von Thomsen über die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls sind bereits (S. 211) mitgeteilt worden; sie ergaben dieselbe gleich 214 *K* oder um 61 *K* kleiner als die des Kalis. Andrews hat direkt 70 *K* gefunden. Die Bildungswärme des Oxyduls ist nach diesen Zahlen



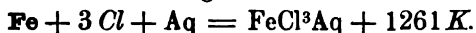
identisch mit dem Wert von Andrews, da sich einige kleine Abweichungen kompensieren.

3. **Eisenoxyd.** Spezifische Wärme 0.1681, Atomwärme 0.26 *K*.

Ebenso wie die Bildungswärme des Eisenoxyduls durch das Chlorür bestimmt wurde, gründet sich die des Oxyds auf das Chlorid. Andrews<sup>1)</sup> stellte die Beziehung zwischen Chlorür und Chlorid fest, indem er eine Lösung des letzteren durch metallisches Eisen zu Chlorür reduzierte. Er erhielt, umgerechnet auf unsere Einheiten

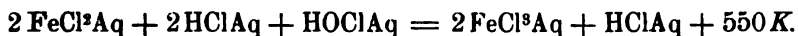


also, wenn wir Thomsens Bildungswärme des Chlorürs benutzen,

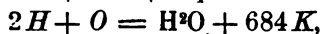
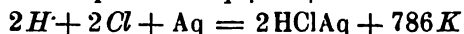


Thomsen<sup>2)</sup> ging den umgekehrten Weg, er führte Eisenchlorür durch unterchlorige Säure, durch Kaliumpermanganat und durch freies Chlor in Chlorid über und bestimmte die entsprechenden Wärmetönungen. Hier soll die erste und dritte Methode besprochen werden. Die Bestimmung der fraglichen Grösse ist nämlich von besonderem Interesse, da das Eisenchlorür als thermochemisch verwendbares Reduktionsmittel dient und die Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate von der Genauigkeit dieser Konstanten abhängig ist.

Bei der Oxydation von Eisenchlorür mit unterchloriger Säure erhielt Thomsen

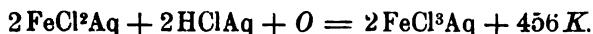


Nun ist  $\text{HOClAq} = \text{HClAq} + \text{O} + 94\text{K}$



somit folgt  $2\text{FeCl}^2\text{Aq} + 2\text{Cl} = 2\text{FeCl}^3\text{Aq} + 558\text{K}.$

Wollte man die Überführung einer salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorür in Chlorid durch gasförmigen Sauerstoff erfahren, so sind die beiden letzten Gleichungen fortzulassen; es kommt

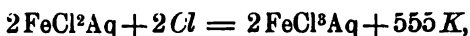


<sup>1)</sup> Pogg. 59, 439. 1843.

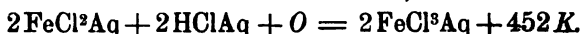
<sup>2)</sup> Th U. II, 453.

Wenn also Eisenchlorür irgend einem Körper (z. B. einer Nitroverbindung) Sauerstoff entzieht, so werden für jedes Atom Sauerstoff + 456 *K* mehr frei, als wenn derselbe gasförmig aufträte.

Die Versuche mit gasförmigem Chlor gaben



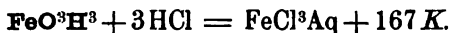
während die indirekte Methode mit unterchloriger Säure 558 *K* ergab. Rechnet man das Resultat auf Sauerstoff um, so kommt



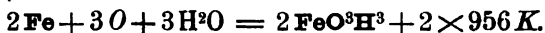
Die unten zu besprechende dritte Methode hat für dieselbe Reaktion 450 *K* gegeben, wodurch die Reduktionskonstante des Eisenchlorürs den Mittelwert 452.6 *K*, fast identisch mit dem durch die direkte Methode mit Chlor erhaltenen 452 *K*, erhält. Für den Übergang von Chlorür in Chlorid benutzen wir gleichfalls den unmittelbaren Wert 555 *K*.

Für die Reaktion von Andrews (S. 296) findet sich aus den Zahlen von Thomsen 445 statt 476 *K*.

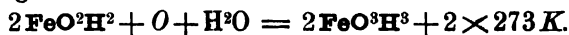
Aus der Bildungswärme des Chlorids lässt sich die des Oxyds berechnen, wenn die Neutralisationswärme bekannt ist. Dieselbe ist von Andrews<sup>1)</sup> und Thomsen<sup>2)</sup> bestimmt worden, indem die Lösung des Chlorids mit Kali, resp. Natron niedergeschlagen wurde. Der erste fand für  $\text{FeCl}^3$  260 *K*, Thomsen 245 *K*. Die Zahl ist der Unterschied der Neutralisationswärme von  $\text{FeCl}^3$  und  $3\text{KCl}$ ; da die letztere 412 *K* beträgt, so folgt



Der Wert gilt für das Oxydhydrat, wie es aus wässriger Lösung durch Natron niedergeschlagen wird. Die Bildungswärme desselben findet sich daraus



Für den Übergang von Oxydulhydrat in Oxydhydrat durch freien Sauerstoff folgt hieraus



Die Oxydation findet also unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt, die indessen geringer ist, als die Bildungswärme des Wassers. Doch findet sich die Angabe, dass das Oxydulhydrat Wasser zersetzt; freilich geht es dabei nicht in Oxyd, sondern in hydratisches Oxyduloxyd über.

<sup>1)</sup> Pogg. 66, 40. 1845.

<sup>2)</sup> Pogg. 143, 377. 1871.

4. **Eisenoxyduloxyd.** Spezifische Wärme 0.1678, Atomwärme 0.0389 *K*.

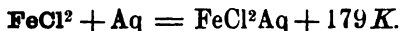
Durch Auflösen eines von Moissan dargestellten Eisenoxyduloxyses in Salzsäure erhielt Berthelot<sup>1)</sup> 468 *K*, während hydratisches Eisenoxydul und -oxyd  $214 + 342 = 556$  *K* gaben. Ob bei der Bildung der Verbindung aus beiden Komponenten Wärme frei wird, lässt sich mit Sicherheit nicht sagen, da die Hydratationswärme derselben nicht bekannt ist. Doch ist diese aus Analogiegründen wahrscheinlich kleiner, als der Unterschied 88 *K*, so dass vermutlich eine Wärmeentwicklung beim Zusammentritt der beiden Oxyde stattfindet.

Die Bildungswärme des Eisenoxyduloxyses lässt sich dagegen genau berechnen; sie beträgt



Für ein Atom Sauerstoff beträgt das 662 *K*; wie erwähnt, hatte Despretz 852, Dulong 694, Andrews 940 *K* bei direkter Verbrennung, wobei wohl wesentlich Oxyduloxyd entstand, gefunden.

5. **Eisenchlorür.** Die Angaben über die Bildungswärme des wässrigen Eisenchlorüres sind bereits oben gemacht worden; zur Ergänzung ist die Lösungswärme des festen Salzes nachzutragen. Favre und Silbermann<sup>2)</sup> und Thomsen<sup>3)</sup> haben sie bestimmt, doch weichen die Resultate so voneinander ab, dass bei den ersteren ein Versehen oder Druckfehler vorliegt. Thomsen fand

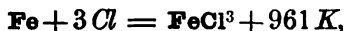


Dadurch wird die Bildungswärme des festen Chlorüres, da die des gelösten 1000 *K* betrug,



Das krystallisierte Salz  $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  löst sich nach Thomsen<sup>4)</sup> unter Wärmeentwicklung, +27 *K*, in Wasser auf. Sabatier<sup>5)</sup> fand 33 *K*, und für  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  97 *K*.

6. **Eisenchlorid.** Auch für das Eisenchlorid ist bereits das Wichtigste mitgeteilt worden; seine Bildungswärme in wässriger Lösung beträgt  $2000 + 555 = 2555$  *K*. Die Lösungswärme ist von Andrews<sup>6)</sup> zu 536 *K* bestimmt worden, während Thomsen<sup>7)</sup> sie auf 633 *K* feststellte. Mit letzterem Wert erhalten wir



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 118. 1881.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 11, 419. 1875.

<sup>3)</sup> C. r. 98, 56. 1881.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 419. 1875.

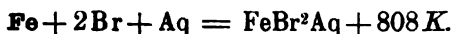
<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.

<sup>7)</sup> Pogg. 59, 439. 1843.

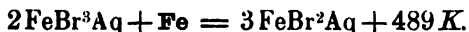
Sabatier fand (l. c.) die Lösungswärme  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gleich  $+420\text{ K}$ , für  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 12\text{H}_2$  gleich  $+113\text{ K}$ . Es ist bemerkenswert, dass auch das Salz mit dem Maximum des Krystallwassers noch unter starker Wärmeentwicklung sich auflöst.

7. **Eisenbromür und -bromid.** Durch Wechselwirkung von Eisen, Brom und Wasser erhielt Andrews<sup>1)</sup> eine Lösung von Eisenbromür unter Entwicklung von 183.5 cal. Fahrenheit für 1 g Brom. In unseren Einheiten beträgt das



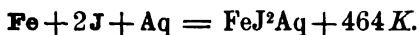
Nimmt man die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls mit Bromwasserstoff gleich der mit Chlorwasserstoff an; was von der Wahrheit voraussichtlich höchstens um 1 bis 2 K abweichen kann, so ist zwischen der Bildungswärme des Eisenbromürs und -chlorürs in wässriger Lösung derselbe Unterschied, wie zwischen den Bildungswärmen von zwei Atomen Salz- und Bromwasserstoffsäure, nämlich 218 K. Da für das gelöste Chlorür 1000 K gefunden war, so folgt für das Bromür 782 K. 26 K weniger, als Andrews fand.

Die Bildungswärme des Bromids bestimmte Andrews (ib.), indem er eine Lösung desselben mit Eisen zu Bromür reduzierte. Er erhielt dabei, auf unsere Einheiten reduziert,



Der Wert kommt dem für die ähnliche Reaktion beim Chlorid erhaltenen, 476 K, recht nahe, was mit der Schlussfolgerung zusammenfällt, dass die Unterschiede der Neutralisationswärmen von Eisenoxydul und -oxyd mit Chlorwasserstoffsäure und mit Bromwasserstoffsäure nahezu konstant sind. Wir wissen, dass fast ausnahmslos die fraglichen Neutralisationswärmen für beide Säuren gleich sind, also auch ihre Unterschiede bei verschiedenen Basen.

8. **Eisenjodür.** Mit Jod, Eisen und Wasser stellte Andrews (l. c.) denselben Versuch an, wie mit den beiden anderen Halogenen. Er erhielt



Der Unterschied gegen die Bildungswärme des Chlorürs beträgt 536 K, der Unterschied der Bildungswärme der entsprechenden Wasserstoffsäuren 523 K, übereinstimmend mit der Annahme, dass die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls bei den drei Halogenwasserstoffsäuren gleich ist.

<sup>1)</sup> Pogg. 59, 439. 1843.

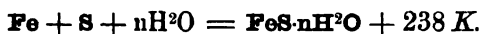
Der gleichen Annahme für das Eisenoxyd entsprechend, fand Andrews auch die Einwirkung von Eisen auf Eisenjodid von einer ebenso grossen Wärmeentwicklung begleitet, wie beim Chlorid und Bromid, nämlich 474 K. Dabei ist aber auffällig, dass dieselbe Zahl erhalten wird, obwohl Eisenjodid in wässriger Lösung entweder nicht existiert, oder doch stark zersetzt ist, da durch Kochen sich das dritte Atom Jod entfernen lässt. Es tritt hier in der That eine zufällige Kompensation ein, denn die Bildung des Eisenjodürs aus Eisen und Jod entwickelt nahezu die gleiche Wärmemenge, welche bei der Reduktion des Eisenchlorids und -bromids auftritt. Ob also das Jod in der Jodidlösung, die Andrews aus gewogenen Mengen Jodür und Jod herstellte, frei oder gebunden war, es musste mit metallischem Eisen fast dieselbe Wärmemenge geben.

9. **Eisenfluorür.** Petersen<sup>1)</sup> fand für die Wechselwirkung von Eisenchlorür und Fluorsilber 318 K, woraus die Neutralisationswärme des Eisenfluorürs gleich 265 K folgt.

10. **Eisenfluorid.** Indem Petersen<sup>2)</sup> erstens Eisenhydroxyd in Flusssäure löste, zweitens eine Lösung von basischem Eisenchlorid mit Flusssäure neutralisierte, drittens die Wärmetönung bei der Einwirkung von Flusssäure auf Eisenchlorid mit der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Eisenfluorid verglich, viertens Chlorsilber mit Eisenfluorid zur Wechselwirkung brachte, erhielt er die folgenden Neutralisationswärmen für  $\text{Fe}(\text{OH})^3 + 3\text{HF} \text{Aq}$ : 239 K, 232 K, 233 K, 232 K; die Zahl 232 K ist die wahrscheinlichste. Die Neutralisationswärme ist viel grösser, als die mit Salz- und Schwefelsäure, auch verdrängt Salzsäure nur ein Viertel der Flusssäure vom Eisenfluorid, während sie andere Fluoride fast vollständig (zu 95 Prozent) zerlegt. Es liegt dies unzweifelhaft daran, dass eine Lösung von Eisenfluorid viel weniger in ihre Ionen dissociiert ist, als andere Fluoride.

11. **Schwefeleisen.** Spezifische Wärme 0.1357, Atomwärme 0.119 K.

Durch Fällen von Ferrosulfatlösung mit Schwefelnatrium erhielt Thomsen<sup>3)</sup> einen Niederschlag von hydratischem Schwefeleisen unter Entwicklung von 132 K. Die Bildungswärme folgt daraus



Berthelot<sup>4)</sup> berechnet für die Wechselwirkung von Eisenoxydhydrat und Schwefelwasserstoff 146 K, woraus die Bildungswärme 220 K folgt

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 395. 1889.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 400. 1889.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 1. 1879.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

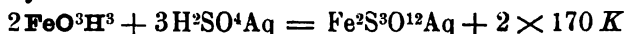
12. **Ferrosulfat.** Für die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls mit Schwefelsäure besitzen wir Angaben von Andrews<sup>1)</sup> und Favre und Silbermann<sup>2)</sup>, die beide durch Fällen des Salzes mit Kalilösung erhalten wurden. Bei den genaueren Versuchen von Thomsen<sup>3)</sup> wurde sowohl Kali wie Barytwasser benutzt: die erste Reaktion gab 68.4, die zweite 120.0 *K*. Um ebensoviel übertrifft die Neutralisationswärme des Kalis und Baryts die des Eisenoxyduls. Letztere ergibt sich daher zu 249.5 und 248.9, im Mittel 249.2 *K*.

Die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats ist nicht bestimmt worden, die des gewöhnlichen Eisenvitriols dagegen mehrfach, von Graham<sup>4)</sup>, Favre und Silbermann<sup>5)</sup>, Favre und Valson<sup>6)</sup> und Thomsen; der letztere erhielt — 45 *K*. Die Bildungswärme des Sulfats in wässriger Lösung beträgt daher 2356 *K*, die des Eisenvitriols aus Eisen, Schwefel, Sauerstoff und Wasser 2401 *K*.

13. **Ferrisulfat.** Über die Neutralisationswärme des Eisenoxyds mit Schwefelsäure liegen Versuche von Andrews<sup>7)</sup>, Favre und Silbermann<sup>8)</sup>, Thomsen<sup>9)</sup> und Berthelot<sup>10)</sup> vor; die letzteren geben ziemlich übereinstimmende Resultate. Die Methode ist die gewöhnliche: Zersetzung des Sulfats mit einem Alkali, gewöhnlich Kali. Thomsen benutzte sowohl Eisenkalialaun, wie auch das neutrale Ferrisulfat und erhielt beim Zerlegen mit Kali beim ersten 601 *K*, beim zweiten 600 *K*; dieselbe Zahl fand Berthelot. Es ist also



Da die Neutralisationswärme von 6 Kali 939 *K* beträgt, so ist die des Eisenoxyds



und die Bildungswärme des gelösten Ferrisulfates 6526 *K*.

Berthelot hat (l. c.) ferner den Zustand des gelösten Ferrisulfates untersucht. Durch Einwirkung von Kaliumsulfat erhielt er ziemlich erhebliche Wärmeabsorptionen, welche auf die Wirkung der durch das Lösungswasser aus dem Ferrisulfat freigemachten Schwefelsäure auf das Kaliumsulfat zurückgeführt werden müssen. Die Berechnung der Menge freier Säure ist indessen schwierig durchzuführen, da es sich um ziemlich verwickelte Beziehungen handelt, indem das Kaliumsulfat nicht

<sup>1)</sup> Pogg. 66, 40. 1845.

<sup>2)</sup> Pogg. 143, 377. 1871.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 414. 1853.

<sup>7)</sup> Pogg. 66, 40. 1845.

<sup>9)</sup> Pogg. 143, 377. 1871.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. 30, 165. 1843.

<sup>8)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

<sup>9)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853..

<sup>10)</sup> A. ch. ph. (4) 30, 145. 1873.



nur auf die vorhandene freie Säure wirkt, sondern auch neue aus dem Ferrisulfat abspaltet.

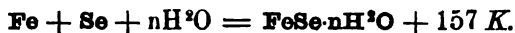
Auf die Grösse der Zerlegung hat die Zeit keinen merklichen Einfluss; die Lösungen gaben mit Kali unmittelbar nach ihrer Bereitung dieselbe Wärmeentwicklung, wie nach 18 Monaten, obwohl inzwischen ein geringer Niederschlag von unlöslichem Salz entstanden war.

Die von Thomsen und Berthelot als bemerkenswert hervorgehobene Thatsache, dass Schwefelsäure mit Eisenoxyd dieselbe Neutralisationswärme giebt, wie Salzsäure (und Salpetersäure), während sonst die Neutralisationswärmen der Schwefelsäure beträchtlich höher sind, als die der anderen Säuren, findet in diesen Zersetzungsverhältnissen ihre ungezwungene Erklärung. Wenn die Verbindung des Eisenoxys mit den Säuren in wässriger Lösung eine vollständige wäre, so würden die Neutralisationswärmen die gewöhnlichen Unterschiede zeigen. Thatsächlich tritt aber nur ein Teil der Neutralisationswärme auf, und zwar bei der schwächeren Schwefelsäure ein kleinerer Teil, als bei der stärkeren Salz- und Salpetersäure. Indem die grössere Zahl mit einem kleineren Faktor multipliziert wird, und umgekehrt, findet eine annähernde Gleichheit der Produkte statt. Bei den analogen Basen Chromoxyd und Thonerde, deren Salze eine weit geringere Zersetzung durch das Wasser erfahren, hört denn auch diese zufällige Gleichheit auf und macht den gewöhnlichen Unterschieden Platz.

14. **Eisenselenür.** Durch Erhitzen des Eisens im Selendampf und Umschmelzen des Produkts unter Luftabschluss erhielt Fabre<sup>1)</sup> ein krystallinisches Selenür FeSe. Um dessen Bildungswärme zu bestimmen, oxydierte er es mit Bromwasser. Mit Hilfe von Parallelversuchen über die Lösung des metallischen Eisens in Bromwasser erhielt er die Bildungswärme



Ein hydratisches Selenür wurde aus Lösungen von Ferrosulfat und Selenatrium erhalten, welche 302 K entwickelten. Die Bildungswärme folgt daraus



15. **Tellureisen,** FeTe, ist von Fabre<sup>2)</sup> in krystallisiertem Zustande auf trockenem Wege hergestellt worden; seine Bildungswärme wurde durch Auflösen in Brom und Wasser bestimmt, wobei sich 1302 K entwickeln; die daraus berechnete Bildungswärme beträgt 156 K.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 520. 1887.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 111. 1888.

16. **Ferrinitrat.** Thomsens Bestimmungen der Neutralisationswärme dieses Salzes sind bereits mitgeteilt worden (S. 213); sie ergaben 340 *K*, fast dieselbe Zahl, wie Schwefelsäure. Das gleiche Resultat hat Berthelot (l. c.) erhalten. Für die Erklärung gilt das eben in Bezug auf Ferrisulfat Gesagte.

Die Verbindung des Stickoxyds mit Ferrosalzen, welche unter charakteristischer Dunkelfärbung der Lösungen eintritt, ist von J. Gay<sup>1)</sup> thermochemisch untersucht worden. Das Wesentliche darüber ist schon früher (S. 150) mitgeteilt worden.

17. **Kohlen Eisen und Verwandtes.** Durch Auflösen mit Quecksilberchlorid untersuchten Troost und Hautefeuille<sup>2)</sup> die Wärmephänomene bei der Verbindung des Eisens mit Kohle, Silicium und Bor. Die Versuche sind mit dem Quecksilberkalorimeter ausgeführt und mittels einer thermochemisch nicht scharf zu definierenden Reaktion; ich rechne sie daher nicht auf unsere Einheiten um, sondern gebe sie nach dem Original.

Reines Eisen gab bei der Auflösung 827 cal. für ein Gramm. Graues Gusseisen mit 2.8 Proz. gebundenem Kohlenstoff gab 879 und weisses Gusseisen mit 4 Proz. gebundenem Kohlenstoff 896 cal. Die Vereinigung beider Elemente erfolgt also, auf gewöhnliche Temperatur bezogen, unter Wärmeeintritt. Vgl. auch S. 295.

Siliciumhaltiges Eisen ergab

| Proz. Silicium | Proz. Kohle | Wärme | ber. | Diff. |
|----------------|-------------|-------|------|-------|
| 3.5            | 0.6         | 970   | 970  | —     |
| 7.0            | 0.4         | 1050  | 1125 | — 74  |
| 12.0           | 0.4         | 1185  | 1295 | — 110 |
| 14.0           | 0.4         | 1270  | 1425 | — 155 |

Das Silicium geht gleichzeitig in Kieselsäure über. Die Wärmemenge, welche Eisen und Silicium für sich entwickeln würden, ist unter ber. angegeben. Wie man sieht, sind die beobachteten Werte kleiner. Silicium wird vom Eisen, im Gegensatz zur Kohle, unter Wärmeentwicklung aufgenommen.

In noch viel höherem Masse findet das beim Bor statt. Ein Boreisen mit 11 Proz. Bor gab 1205 cal. statt der berechneten 1722, es ist also eine grosse Wärmemenge ausgetreten, 289 *K* in unseren Einheiten.

Auch Phosphor verhält sich ebenso; es findet bei der Bildung des Phosphoreisens eine starke Wärmeentwicklung statt.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 5, 145. 1885.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 56. 1876.

# § 15. Kobalt und seine Verbindungen.

1. Kobalt. Spezifische Wärme 0.107, Atomwärme 0.063. Zwischen 0° und den Temperaturen  $t^\circ$  nimmt 1 g Kobalt nach Pionchon<sup>1)</sup> folgende Wärmemengen auf

$$0^\circ \text{ bis } 890^\circ 0.158 t + 0.0_4 2287 t^2 + 0.0_7 2194 t^3$$

$$0^\circ \text{ bis } 1170^\circ 0.124 t + 0.0_4 4 t^2 - 14.8 t^3.$$

2. Kobaltoxyd. Durch Auflösen von pulverförmigem reduziertem Kobalt in Salzsäure unter Berücksichtigung der Verdünnungswärme dieser sowie der entstandenen Lösung erhielt Thomsen<sup>2)</sup>



woraus  $\text{Co} + 2\text{Cl} + \text{Aq} = \text{CoCl}^2\text{Aq} + 948\text{ K}.$

Die Neutralisationswärme des Kobaltoxyduls mit Salzsäure ist von demselben zu 211 K bestimmt worden; es folgt somit die Bildungswärme desselben



Dieser Zahl kommt eine von Dulong<sup>3)</sup> angegebene, dass 1 l Sauerstoff beim Verbrennen des Kobalts 5721 cal. giebt, sehr nahe, denn in unseren Einheiten beträgt sie 638 K. Freilich beziehen sich die Werte auf verschiedene Stoffe, Hydroxyd einerseits und wasserfreies Oxyd andererseits, doch ist voraussichtlich die Hydratationswärme des Oxyds nicht gross.

3. Kobaltchlorür. Über diesen Körper ist ein Teil der nötigen Angaben soeben gemacht worden. Seine Lösungswärme beträgt nach Thomsen (ib.) + 183 K, so dass seine Bildungswärme im festen Zustande wird



Die Lösungswärme des Salzes  $\text{CoCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  fand derselbe<sup>4)</sup> - 29 K; die Bindungswärme des Krystallwassers beträgt daher  $212 = 6 \times 35\text{ K}.$

4. Kobaltfluorür. Nach Petersen wird Fluorsilber von Chlorkobalt unter Entwicklung von 320 K gefällt; die Neutralisationswärme des Kobaltfluorürs ist demnach 265 K.

5. Kobaltsulfür. Spezifische Wärme 0.1251, Atomwärme 0.114 K.

Durch Fällung von Kobaltsulfat mit Schwefelnatrium in wässriger Lösung erhielt Thomsen<sup>5)</sup> wasserhaltiges Sulfür unter Entwicklung von 163 K, woraus die Bildungswärme desselben zu 197 K sich ergibt.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 87. 1887.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 14, 413. 1876.

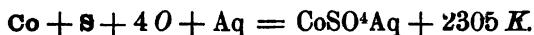
<sup>3)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 16, 324. 1877.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 6. 1879.

6. **Kobaltsulfat.** Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nicht bekannt, die des krystallisierten,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , beträgt 0.343, die Atomwärme daher 0.964  $K$ .

Favre und Silbermann hatten die Neutralisationswärme des Kobaltsulfats durch Fällern des Salzes mit Kali bestimmt, doch zeigte Thomsen<sup>1)</sup>, dass hierbei der Niederschlag kalihaltig und die Wärmetönung falsch ausfällt; er benutzte statt des Kalis Baryt und erhielt 122  $K$ , woraus die Neutralisationswärme gleich 247  $K$  folgt. Die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats ist nicht bestimmt worden, so dass die Bildungswärme nur für den gelösten Zustand berechnet werden kann; sie beträgt



Die Lösungswärme des Salzes  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ist — 36  $K$  nach Thomsen, — 33.6  $K$  nach Favre und Valson<sup>2)</sup>.

7. **Selenkobalt.** Diese Verbindung ist von Fabre<sup>3)</sup> wie beim Eisen hergestellt und untersucht worden. Das krystallinische Selenür ergab eine Bildungswärme von 189  $K$ , das gefällte 152  $K$ .

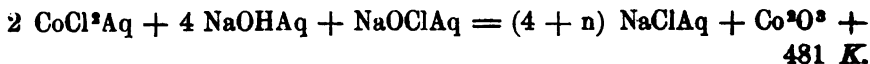
8. **Tellurkobalt.** Die krystallinische Verbindung  $\text{CoTe}$  ist von Fabre<sup>4)</sup> dargestellt worden. Ihre Auflösung in Brom und Wasser ergab 1159  $K$ , woraus die Bildungswärme folgt



9. **Kobaltsesquioxyd.** Durch die Einwirkung einer alkalischen Lösung von Natriumhypochlorit auf gelöstes Kobaltchlorür erhielt Thomsen<sup>5)</sup> Niederschläge, die je nach der Menge des Oxydationsmittels eine verschiedene Zusammensetzung zwischen  $\text{Co}^2\text{O}^3$  und  $\text{Co}^3\text{O}^5$  zeigten. Nennt man  $n$  die von 2  $\text{CoO}$  aufgenommenen Sauerstoffatome und  $Q$  die bei der erwähnten Reaktion beobachtete Wärmeentwicklung, so sind folgende Zahlen zu verzeichnen

| $n$   | $Q$     |
|-------|---------|
| 0.991 | 481 $K$ |
| 0.989 | 481 „   |
| 1.347 | 520 „   |
| 1.345 | 535 „   |

Die beiden ersten Versuche entsprechen der Formel



<sup>1)</sup> Pogg. 148, 377. 1871.

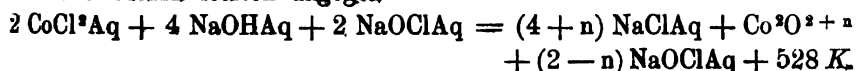
<sup>2)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 527. 1887.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 112. 1888.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 14, 413. 1876.

Die beiden letzten dagegen



Da die Zersetzung des Kobaltchlorürs durch Natron für zwei Atome des ersteren 127 *K* entwickelt, und die Zerlegung des Natriumhypochlorits in Chlornatrium und Sauerstoff 132 *K*, so lässt sich die Oxydationswärme des Kobaltoxydhydrats zu dem höheren Oxyd durch gasförmigen Sauerstoff leicht berechnen; für die erste Reaktion folgt 224 *K*, und auf ein Atom Sauerstoff umgerechnet 226 *K*. Die Oxydationswärme bei der zweiten Reaktion beträgt 528 — 127 —  $n \cdot 132 = 223 \text{ K}$ , also ebensoviel, als bei der ersten, obwohl um ein Drittel mehr Sauerstoff aufgenommen worden ist. Die weitere Oxydation des Sesquioxys bis zum Dioxyd erfolgt also fast ohne alle Wärmetönung.

Mit Säuren zerfällt Kobaltsesquioxyd leicht in Oxydsalz und Sauerstoff. Die Neutralisationswärme des ersteren liegt, der Oxydationswärme des Oxyds nahe: für Salzsäure und Salpetersäure beträgt sie 211 *K*, also etwas weniger, für Schwefelsäure 247 *K*, also mehr. Indessen erfolgt doch wohl die Zersetzung mit Salzsäure oder Salpetersäure unter sonst gleichen Umständen lebhafter, als mit Schwefelsäure.

## § 16. Nickel und seine Verbindungen.

1. **Nickel.** Spezifische Wärme 0.108, Atomwärme 0.064 *K*. Von Pionchon<sup>1)</sup> ist die Wärmekapazität des Nickels innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen untersucht worden. Für die zwischen 0° und *t*° aufgenommene Wärme gelten folgende Ausdrücke

$$0^\circ \text{ bis } 230^\circ \quad 0.1084 t + 0.0,223 t^2$$

$$0^\circ \text{ bis } 400^\circ \quad 0.1835 t - 0.0,282 t^2 + 0.0,467 t^3$$

$$0^\circ \text{ bis } 1000^\circ \quad 6.55 + 0.099 t + 0.0,3375 t^2.$$

2. **Nickeloxyd.** Spezifische Wärme 0.1588, Atomwärme 0.119 *K*.

Von Dulong<sup>2)</sup> liegt eine Bestimmung vor, dass 11 Sauerstoff beim Verbrennen des Nickels 5333 cal. entwickelt; für O = 16 g beträgt dies 595 *K*. Es ist wahrscheinlich, dass diese Zahl sich auf Nickelmonoxyd, NiO, bezieht, da das Sesquioxyd bei höherer Temperatur Sauerstoff verliert.

Auf anderem Wege hat Thomsen<sup>3)</sup> die Bildungswärme der Nickelverbindungen erschlossen, indem er das pulverförmige Metall in konzentrierter Salzsäure auflöste. Es wurden Korrekturen angebracht sowohl

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 85. 1887.

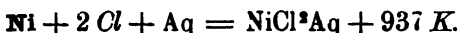
<sup>2)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 14, 418. 1876.

für die Verdünnung der Salzsäure wie für die der Nickelchlorürlösung, sowie endlich für den mit dem Wasserstoff entweichenden Dampf. Als Resultat ergab sich



Daraus folgt die Bildungswärme des wässerigen Chlorürs



Die Neutralisationswärme des Nickelchlorürs ist von Favre und Silbermann<sup>1)</sup> und von Thomsen<sup>2)</sup> bestimmt worden, indem das Salz mit Kali zersetzt, oder durch Wechselsersetzung von Nickelsulfat mit Chlorbaryum gebildet wurde. Thomsen erhielt (vgl. S. 211) 226 K; damit folgt die Bildungswärme des Hydroxyds



3. **Nickelchlorür.** Aus der soeben mitgeteilten Bildungswärme des wässerigen Nickelchlorürs folgt die des festen unter Zuhilfenahme der Lösungswärme desselben, welche von Thomsen<sup>3)</sup> auf 192 K bestimmt wurde. Wir haben demnach

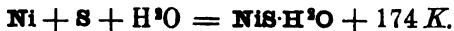


Das krystallisierte Salz  $\text{NiCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  löst sich nach demselben Autor<sup>4)</sup> unter Wärmebindung, — 11 K, auf. Die Bindungswärme der sechs Wasseratome beträgt 203 K, durchschnittlich 34 K auf jedes.

4. **Nickelfluorür.** Eine Lösung von Chlornickel giebt mit Fluorsilber nach Petersen<sup>5)</sup> 317 K, woraus sich die Neutralisationswärme des Nickelfluorürs gleich 277 K ergibt.

5. **Nickelsulfid.** Spezifische Wärme 0.1281, Atomwärme 0.116 K.

Durch Fällung von Nickelsulfatlösung mit Schwefelnatrium erhielt Thomsen hydratisches Schwefelnickel unter Entwicklung von 151 K, woraus sich die Bildungswärme desselben ergibt



6. **Nickelsulfat.** Spezifische Wärme des krystallisierten Salzes,  $\text{NiSO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ , 0.285, Atomwärme 0.771 K.

Die Neutralisationswärme ist schon oben mitgeteilt worden (S. 211); sie beträgt 261 K nach Thomsen; früher hatten sie Favre und Silbermann bestimmt. Für das wasserfreie Sulfat liegt keine Bestimmung der Lösungswärme vor; das Salz  $\text{NiSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  löst sich nach Thomsen

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 419. 1853.

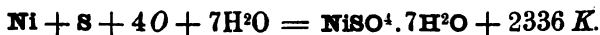
<sup>2)</sup> Pogg. 143, 377. 1871.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 14, 413. 1876.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 16, 324. 1877.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 395. 1889.

(l. c.) mit  $-43\text{ K}$  in Wasser auf. Die Bildungswärme dieses Salzes beträgt



Favre und Valson<sup>1)</sup> fanden die Lösungswärme des festen Salzes  $-39\text{ K}$ .

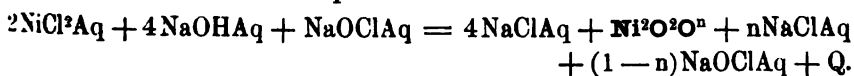
7. **Selennickel.** Fabre<sup>2)</sup> stellte krystallinisches und amorphes Selenickel wie beim Eisen (S. 303) her und erhielt als Bildungswärme des ersteren  $184\text{ K}$ , des zweiten  $144\text{ K}$ .

8. **Tellurnickel.** Die auf trockenem Wege in Gestalt grauroter Krystalle erhaltene Verbindung  $\text{NiTe}$  oxydierte Fabre<sup>3)</sup> mit Bromwasser, wobei  $1155\text{ K}$  entwickelt wurden; die Bildungswärme ergibt sich daraus zu  $141\text{ K}$ .

9. **Nickelsesquioxid.** Bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von Natriumhypochlorit auf Nickelchlorürlösung entsteht ein schwarzer, leicht zersetzlicher Niederschlag, der je nach dem Verhältnis der zusammenwirkenden Stoffe verschiedene Zusammensetzung hat, insbesondere häufig weniger Sauerstoff enthält, als der Formel des Sesquioxids entspricht. Thomsen hat<sup>4)</sup> die entsprechende Wärmeentwicklung  $Q$  und gleichzeitig die von  $2\text{NiO}$  aufgenommene Sauerstoffmenge  $n$  bestimmt, beide betragen

|             |                    |             |               |
|-------------|--------------------|-------------|---------------|
| $n = 0.690$ | $Q = 182\text{ K}$ | $Q' = -7.7$ | $Q'' = -11.1$ |
| 0.890       | 209 „              | -7.9        | -8.8          |
| 1.079       | 221 „              | -19.3       | -17.9         |
| 0.788       | 191 „              | -10.8       | -10.8         |

Somit ist nur im dritten Versuch das Sesquioxid vollständig entstanden. Die Reaktion entspricht der Formel



Die Wärmetönung bei der Umwandlung des Natriumhypochlorits in Chlornatrium und Sauerstoff beträgt (vgl. S. 106)  $130\text{ K}$ , die bei der Zersetzung des Nickelchlorürs durch Natron  $2 \times 49 = 98\text{ K}$ . Von den beobachteten Wärmetönungen muss somit  $98\text{ K} + n \cdot 130\text{ K}$  abgezogen werden, um die Bindungswärme des Sauerstoffs am Nickeloxyd zu erhalten. Es folgen die Zahlen, welche ich oben unter  $Q'$  verzeichnet habe; sie sind negativ, die Bindung des Sauerstoffs findet also unter Wärmeabsorption statt. Berechnet man sie auf ein Atom Sauerstoff, so folgen die unter  $Q''$  verzeichneten Zahlen. Dieselben zeigen ziemlich

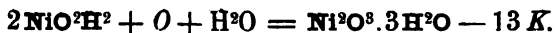
<sup>1)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 525. 1887.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 113. 1888.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 14, 422. 1876.

starke Unterschiede, ihr Mittelwert ist rund  $-13\text{ K}$ , so dass man setzen kann



Nickel steht durch dies Verhalten im scharfen Gegensatze zu Eisen und Kobalt, deren Monoxyde beide positive Oxydationswärme zeigen. Auch die Schwierigkeit der Bildung und die Leichtigkeit der Zersetzung des Nickelsesquioxys entspricht der negativen Oxydationswärme des Nickelmonoxyds.

### § 17. Zink und seine Verbindungen.

1. **Zink.** Spezifische Wärme  $0.0955$ , Atomwärme  $0.062\text{ K}$ .

Die Schmelzwärme ist von Person gleich  $28.13\text{ cal.}$  für ein Gramm, also  $18.4\text{ K}$  für ein Atomgewicht gefunden worden.

2. **Zinkoxyd.** Spezifische Wärme  $0.1248$ , Atomwärme  $0.101\text{ K}$ .

Da das Zink mit Sauerstoff nur ein Oxyd bildet, so sind die Angaben von C. Despretz<sup>1)</sup> und Dulong<sup>2)</sup>, dass  $1\text{ g}$  Sauerstoff beim Verbrennen mit Zink  $53\text{ K}$ , und dass  $1\text{ l}$  Sauerstoff  $75.8\text{ K}$  giebt, benutzbar. In unseren Einheiten betragen diese Zahlen  $850$  und  $848\text{ K}$ , kommen sich also sehr nahe. Etwas höhere Werte fand Andrews<sup>3)</sup>, nämlich  $7710\text{ cal. pro Liter}$  oder  $859\text{ K}$  für  $\text{O} = 16\text{ g}$ .

Auf indirektem Wege hat zuerst Hess<sup>4)</sup> die Oxydationswärme des Zinkoxyds bestimmt, indem er Zink in verdünnter Salzsäure auflöste. Zieht man von der so erhaltenen Zahl die Auflösungswärme des Zinkoxyds in Salzsäure ab und fügt die Bildungswärme des Wassers hinzu, so resultiert die Oxydationswärme des Zinks.

Später hat Woods<sup>5)</sup> denselben Versuch mit Schwefelsäure gemacht und dieselbe Rechnung ausgeführt. Über das Prinzip der letzteren geriet er in einen Prioritätsstreit mit Joule und Favre und Silbermann, der indessen gegenstandslos ist, weil Hess allein Anspruch darauf hat.

Hess hat bei der Auflösung des Zinks in Salzsäure  $350\text{ K}$  erhalten; Favre und Silbermann<sup>6)</sup> fanden  $333\text{ K}$ , während Thomsen<sup>7)</sup> in vier mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuchen  $342\text{ K}$  erhielt. Da somit



ist, so folgt  $\text{Zn} + 2\text{Cl} + \text{Aq} = \text{ZnCl}^2\text{Aq} + 1128\text{ K}$

für die Bildungswärme des wässrigen Zinkchlorids.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. **37**, 180. 1827.

<sup>2)</sup> C. r. **7**, 871. 1838.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. **32**, 321. 1848.

<sup>4)</sup> Pogg. **56**, 601. 1842.

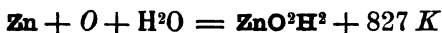
<sup>5)</sup> Phil. Mag. (4) **2**, 270. 1851 und ib (4) **4**, 377. 1858.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (8) **37**, 445. 1853.

<sup>7)</sup> J. pr. Ch. **11**, 408. 1875.



Die Neutralisationswärme desselben, bezogen auf Zinkhydroxyd, ist von Thomsen (vgl. S. 211) gleich 199  $K$  gefunden worden, so dass die Bildungswärme des Hydroxyds

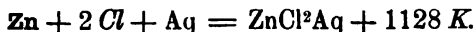


beträgt.

Was die Bildungswärme des Oxyds selbst anlangt, so hat Marignac<sup>1)</sup> die Lösungswärme desselben in Schwefelsäure von der Zusammensetzung  $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 25\text{H}^2\text{O}$  gleich 214  $K$  gefunden; für verdünnte Säure macht das 208  $K$ . Die Neutralisationswärme des Hydroxyds mit Schwefelsäure bestimmte Thomsen zu 234  $K$ , so dass der Übergang dieses in das Oxyd und Wasser 26  $K$  entwickeln würde; die Bildungswärme des Oxyds beträgt somit  $827 + 26 = 853 \text{ K}$ , sehr nahe den älteren Werten von Despretz, Dulong und Andrews. Hess<sup>2)</sup> hat früher die Lösungswärme des Oxyds in Schwefelsäure gleich 257  $K$ , in Salzsäure gleich 204  $K$  gefunden.

3. **Zinkchlorid.** Spezifische Wärme 0.136, Atomwärme 0.186  $K$ .

In den soeben mitgeteilten Versuchen von Hess, Woods, Favre und Silbermann und Thomsen über die Einwirkung von Zink auf Salzsäure sind die Daten für die Bildungswärme des gelösten Chlorzinks enthalten; sie ergeben nach Thomsen



Andrews<sup>3)</sup> hat diesen Wert direkt bestimmt, indem er Chlor, Zink und Wasser aufeinander wirken liess; er fand 1125  $K$ , fast dieselbe Zahl wie Thomsen. Die Lösungswärme des Chlorzinks hat Andrews dagegen ziemlich falsch beobachtet; er erhielt 115  $K$ ; Favre und Silbermann<sup>4)</sup> fanden 124  $K$ , während Thomsen<sup>5)</sup> sie zu 156  $K$  bestimmte; die älteren Autoren hatten vermutlich mit wasserhaltigen Präparaten gearbeitet. Dadurch wird die Bildungswärme des festen Chlorids



Festes Chlorzink absorbiert Ammoniak und bildet dabei drei Verbindungen. Die Wärmeentwicklungen, welche diesen Vorgängen entsprechen, sind von Isambert<sup>6)</sup> gemessen worden, indem die Stoffe in verdünnter Salzsäure gelöst wurden, und indem die hierbei entwickelte Wärme mit der, die der Lösung des Zinkchlorids und der Neutralisation des Ammoniaks entspricht, verglichen wurde. Auf diese Weise ergab

<sup>1)</sup> Arch. ph. nat. 42, 209.

<sup>2)</sup> Pogg. 59, 437. 1843.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 408. 1875.

<sup>4)</sup> Pogg. 56, 593. 1842.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (8) 37, 414. 1853.

<sup>6)</sup> C. r. 86, 969. 1878.

sich für  $\text{ZnCl}^2 \cdot 2\text{NH}^3$  442  $K$ , für  $\text{ZnCl}^2 \cdot 4\text{NH}^3$  680  $K$ , für  $\text{ZnCl}^2 \cdot 6\text{NH}^3$  900  $K$ . Auf ein Atom Ammoniak bezogen, macht das 221, 170 und 150  $K$ . Die Zahlen sind recht erheblich, sie enthalten indessen die Kondensationswärme des Ammoniaks.

André<sup>1)</sup> hat einige auf nassem Wege hergestellte ammoniakhaltige Zinkchloride untersucht; er fand

|                                                              | Lösungswärme in Salzsäure | Bildungswärme |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------|
| $5\text{NH}^3 \cdot \text{ZnCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$  | 469                       | 747           |
| $8\text{NH}^3 \cdot 4\text{ZnCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ | 550                       | 1770          |

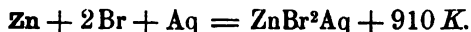
Die Bildungswärmen beziehen sich auf die Komponenten  $\text{NH}^3$ ,  $\text{ZnCl}^2$  und  $\text{H}^2\text{O}$ ; für ein  $\text{NH}^3$  kommt 149  $K$  und 221  $K$ , wie oben. Ein Doppelsalz  $3\text{ZnCl}^2 \cdot 6\text{NH}^3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}^2\text{O}$  gab die Lösungswärme 65  $K$ .

Durch verschiedene Methoden erhielt G. André<sup>2)</sup> ferner eine Reihe von Oxychloriden des Zinks, von denen ich tabellarisch die Formeln, die Lösungswärmen in verdünnter Salzsäure und die hieraus berechneten Bildungswärmen zusammenstelle, letztere bezogen auf wasserfreies Chlorzink, Zinkoxyd und Wasser:

|                                                              |         |        |
|--------------------------------------------------------------|---------|--------|
| $\text{ZnCl}^2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 11\text{H}^2\text{O}$ | 766 $K$ | 64 $K$ |
| $\text{ZnCl}^2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$  | 607 „   | 56 „   |
| $\text{ZnCl}^2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$  | 956 „   | 50 „   |
| $\text{ZnCl}^2 \cdot 8\text{ZnO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ | 1476 „  | 28 „   |

Die Zahlen sind alle sehr klein und liegen weit unter der Hydrationswärme des Zinkchlorids.

4. Zinkbromid. Andrews hat durch Wechselwirkung von Brom, Zink und Wasser die Bildungswärme des gelösten Zinkbromids auf 2586 cal. Fahrenheit für 1 g Zink bestimmt, also in unseren Einheiten 938  $K$  gefunden. Thomsen<sup>3)</sup> zerlegte Zinksulfat mit Brombaryum, wobei 57  $K$  frei wurden. Daraus folgt die Neutralisationswärme des Salzes gleich 201  $K$  und die Bildungswärme in wässriger Lösung



Die Lösungswärme des festen Salzes beträgt nach Thomsen 150  $K$ , nach Andrews 110  $K$ , mit ersterer Zahl folgt die Bildungswärme desselben



Ähnlich wie die Zinkoxychloride und ihre Ammoniakverbindungen sind eine Reihe vom Zinkbromid sich ableitender Verbindungen von

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 82. 1884.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 93. 1884.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 12, 275. 1875.

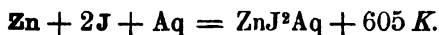
André<sup>1)</sup> durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure untersucht worden. Die Resultate sind nachstehend wie oben mitgeteilt:

|                                                                                                    | Lösungswärme in<br>Bromwasserstoff | Bildungswärme |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|
| $3\text{ZnBr}^{\cdot 3} \cdot 6\text{NH}^{\cdot 3} \cdot \text{H}^{\cdot 3}\text{O}$               | 365 <i>K</i>                       | 1321 <i>K</i> |
| $3\text{ZnBr}^{\cdot 3} \cdot 8\text{NH}^{\cdot 3} \cdot 2\text{H}^{\cdot 3}\text{O}$              | — „                                | 1451 „        |
| $\text{ZnBr}^{\cdot 3} \cdot 5\text{NH}^{\cdot 3}$                                                 | 376 „                              | 822 „         |
| $\text{ZnBr}^{\cdot 3} \cdot \text{NH}^{\cdot 3} \cdot \text{Br} \cdot \text{H}^{\cdot 3}\text{O}$ | — 18 „ <sup>2)</sup>               | 29 „          |
| $\text{ZnBr}^{\cdot 3} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 13\text{H}^{\cdot 3}\text{O}$                       | 776 „                              | 34 „          |
| $\text{ZnBr}^{\cdot 3} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 19\text{H}^{\cdot 3}\text{O}$                       | 780 „                              | 30 „          |
| $\text{ZnBr}^{\cdot 3} \cdot 6\text{ZnO} \cdot 25\text{H}^{\cdot 3}\text{O}$                       | 1083 „                             | 62 „          |

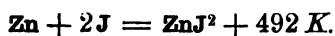
Die Bildungswärmen der Oxybromide sind alle sehr klein und werden stark negativ, wenn man das Wasser als fest annimmt.

5. **Zinkjodid.** Auch die Bildung des Zinkjodids bewerkstelligte Andrews (l. c.) durch Wechselwirkung von Zink, Jod und Wasser; er fand 625 *K*.

Die Neutralisationswärme des Salzes ist von Thomsen<sup>3)</sup> bestimmt und gleich 201 *K* gefunden worden. Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Salzes



Die Lösungswärme bestimmte Andrews zu 89 *K*, Thomsen dagegen zu 113 *K*. Mit letzterem Werte folgt



6. **Zinkfluorid** ist von Petersen<sup>4)</sup> durch Zersetzung von Chlorzink mit Fluorsilber unter Entwicklung von 318 *K* in gelöstem Zustande erhalten worden. Die Neutralisationswärme ist demnach 251 *K*.

7. **Schwefelzink.** Spezifische Wärme 0.123, Atomwärme 0.120 *K*.

Die Bildungswärme des hydratischen Schwefelzinks ist von Berthelot<sup>5)</sup> und Thomsen<sup>6)</sup> bestimmt worden. Der erstere fällte Zinkacetat mit Schwefelnatrium und leitet daraus ab



woraus die Bildungswärme 438 *K* folgt.

Thomsen<sup>6)</sup> fällte Zinksulfat mit Natriumsulfid; die Wärmetönung betrug 181 *K*; daraus folgt die Bildungswärme des Schwefelzinks



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 97. 1874.

<sup>2)</sup> Th. U. III, 283.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 4, 187. 1875.

<sup>4)</sup> In Wasser gelöst.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 395. 1889.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 6. 1879.

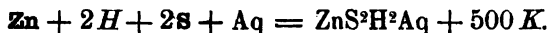
Wie bekannt, werden einige Metallsalze durch Schwefelwasserstoff gefällt, andere nicht. Berthelot und Thomsen haben diese Thatsache mit den Wärmetönungen bei diesem Vorgang in Zusammenhang gebracht, indem sie darauf hinwiesen, dass diejenigen Metallsalze gefällt werden, bei deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff Wärme frei wird, und umgekehrt. Zink gehört nach dieser Betrachtungsweise zu den Metallen, die durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, denn bei der Zerlegung des Nitrats würden 19  $K$  absorbiert werden, wenn man Schwefelwasserstofflösung anwendet. Nun ist aber die Absorptionswärme des Schwefelwasserstoffs 46  $K$ ; bei der Anwendung des Gases wird daher die Reaktionswärme positiv, 27  $K$ , ohne dass doch Zinklösungen sich anders gegen Schwefelwasserstoffgas verhalten, als gegen Schwefelwasserstoffwasser.

Mehr noch widersprechen jener Erklärung folgende Thatsachen. Neutrales Zinknitrat in wässriger Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nahezu völlig zersetzt, indem bei äquivalenten Mengen beider nur etwa 5 Prozent Zink in Lösung bleiben, bei mehr Schwefelwasserstoff noch viel weniger; eine freie Salpetersäure enthaltende Lösung erfährt noch Zersetzung, wenn die Menge der freien Säure gering ist, vermehrt man diese, so erfolgt keine Zersetzung mehr. Nun bringt die Vermischung von Zinknitrat mit Salpetersäure keine erheblichen Warmwirkungen hervor; die Wärmetönung bei der Zersetzung der neutralen und der sauren Lösung ist daher ganz dieselbe, und dennoch erfolgt sie in einem Falle, im anderen nicht.

Endlich verdient bemerkt zu werden, dass bei der Zersetzung des Zinksulfats durch Schwefelwasserstoff die Wärmeabsorption viel grösser als beim Nitrat wird, 50  $K$  statt 19  $K$ ; trotzdem wird neutrales Sulfat vollständiger durch Schwefelwasserstoff gefällt, als das Nitrat oder Chlorid.

Alle diese Einzelheiten beweisen, dass die ausschliessliche Berücksichtigung der thermischen Erscheinungen den Thatsachen nur in sehr unvollständiger Weise gerecht zu werden vermag. Die genauere Untersuchung der hier massgebenden Verhältnisse gehört in den zweiten Teil dieses Buches; hier handelte es sich nur darum, an der von mehreren Seiten gegebenen und vielfach wiederholten Darstellung der besprochenen Beziehungen die erforderliche Kritik zu üben.

Durch Einwirkung von Zinksulfat auf das doppelte Äquivalent Natriumsulphydrür erhielt Thomsen (l. c.) eine klare Lösung, welche mit Säuren und Basen einen Niederschlag giebt und offenbar Zinksulphydrür,  $ZnS^2H^2$ , enthält. Die Wärmetönung ist dabei 134.5  $K$ , woraus sich die Bildungswärme ergibt

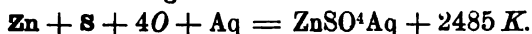


Für die Bildung des Sulfhydrürs aus Schwefelzink und Schwefelwasserstoff folgt 31 K.

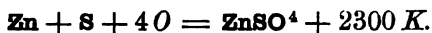
8. **Zinksulfat.** Spezifische Wärme 0.174, Atomwärme 0.280 K.

Für das Salz  $\text{ZnSO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$  sind die Zahlen 0.202 und 0.362 K, für  $\text{ZnSO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  0.224 und 0.442 K, für  $\text{ZnSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  endlich 0.338 und 0.970 K.

Hess<sup>1)</sup> hat Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und dabei eine Wärmeentwicklung von 403 K gefunden. Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Salzes gleich 2511 K. Auch ist die Neutralisationswärme des Zinksulfats wiederholt bestimmt worden, so von Hess, Andrews, Favre und Silbermann, Marignac. Thomsen ermittelte die Neutralisationswärme in Bezug auf das Hydroxyl zu 234 K, was mit der Bildungswärme desselben und der Schwefelsäure die Bildungswärme des gelösten Zinksulfats ergibt



Die Lösungswärme des Sulfats ist gleichfalls häufig bestimmt worden, von Hess, Graham, Favre und Silbermann, zuletzt von Thomsen. Dieser fand für das wasserfreie Sulfat 185 K, so dass die Bildungswärme des festen Salzes wird



In Bezug auf das krystallwasserhaltige Zinksulfat liegt von Thomsen eine Reihe von Bestimmungen an teilweise entwässerten Salzproben vor. Die Ergebnisse sind indessen, ähnlich wie beim Magnesiumsulfat, so wenig durchsichtig, dass ich sie nicht einzeln wiedergebe. Desgleichen soll hier auf die entsprechende Untersuchung des Zinkkaliumsulfats hingewiesen werden. Beide Stoffe sind schon früher von Graham untersucht worden, desgleichen haben Favre und Valson<sup>2)</sup> eine Reihe entsprechender Lösungswärmen gemessen.

9. **Selenzink.** Von Fabre<sup>3)</sup> ist durch Erhitzen von Zink im Seldampf die krystallinische Verbindung hergestellt worden. Die thermische Untersuchung erfolgte wie beim Eisen und ergab die Bildungswärme 404 K. Ferner wurde Zinksulfat mit Selenatrium unter Entwicklung von 327 K niedergeschlagen. Die Bildungswärme des so erhaltenen amorphen Körpers ergibt sich daraus zu 328 K. Endlich wurde Zinkacetat mit Selenwasserstoff gefällt, wobei ein krystallinischer Niederschlag unter 233 K entstand. Diesem Wert entspricht eine Bil-

<sup>1)</sup> Pogg. 56, 593. 1842.

<sup>2)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

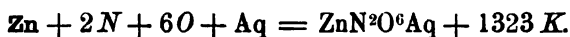
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 529. 1887.

dungswärme von 331 *K*; die Zahl kommt der des flockigen Produktes nahe. Für den krystallinischen Körper ist demnach



10. **Tellurzink** ist gleichfalls von Fabre<sup>1)</sup> als auf trockenem Wege hergestelltes krystallinisches Produkt durch Auflösen in Bromwasser (wobei 1132 *K* entwickelt wurden) untersucht worden. Die Bildungswärme ist 373 *K*.

11. **Zinknitrat**. Auf die älteren Versuche über die Neutralisationswärme des Zinknitrats von seiten der beim Sulfat genannten Forscher mag hier nur hingewiesen werden. Auch die von Thomsen bestimmte Zahl, 199 *K*, ist schon (S. 212) erwähnt worden. Die Bildungswärme des gelösten Salzes folgt daraus



Thomsen<sup>2)</sup> bestimmte ferner die Lösungswärme des krystallisierten Nitrats,  $\text{ZnN}^2\text{O}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  zu — 58 *K*.

### § 18. Kadmium und seine Verbindungen.

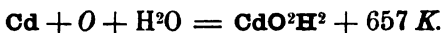
1. **Kadmium**. Spezifische Wärme 0.0567, Atomwärme 0.063 *K*.

Person fand die Schmelzwärme 13.66 cal. für ein Gramm; in unseren Einheiten ist das 15.3 *K*.

2. **Kadmiumoxyd**. Durch Auflösen von Kadmium in Salzsäure erhielt Thomsen<sup>3)</sup> nach Anbringung der Korrekturen



Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Kadmiumchlorids zu 963 *K*, und da (vgl. S. 211) die Neutralisationswärme dieses Salzes 203 *K* beträgt, so ist die Bildungswärme des Hydroxyds



Eine früher von Ditte<sup>4)</sup> ausgeführte Bestimmung hatte 305 ergeben, doch zeigte Thomsen ausführlich<sup>5)</sup>, dass dieselbe zahlreiche Fehler enthält.

3. **Kadmiumchlorid**. Die Bildungswärme dieses Salzes im gelösten Zustande ist oben zu 962 *K* angegeben worden. Bei der Lösung des festen Salzes entwickeln sich nach Thomsen 30 *K*, so dass für das feste Salz kommt



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 116. 1888.

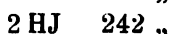
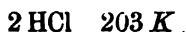
<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 17, 170. 1878.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 11, 414. 1875.

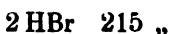
<sup>4)</sup> A. ch. ph. (4) 21, 52. 1870.

<sup>5)</sup> Th. U. III, 278.

4. **Kadmiumbromid und -jodid.** Bei der Zerlegung von Lösungen des Kadmiumbromids und -jodids mit äquivalenten Mengen Natron fand Thomsen<sup>1)</sup>, dass die sonst bei löslichen Verbindungen fast ausnahmslos beobachtete Gleichheit der Neutralisationswärme der drei Haloidwasserstoffsäuren hier nicht stattfindet. Während das Chlorid bei dieser Reaktion 72 *K* giebt, erscheinen beim Bromid nur 59 *K* und beim Jodid gar 31 *K*; daraus folgen die Neutralisationswärmen für



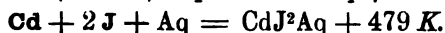
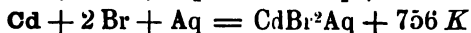
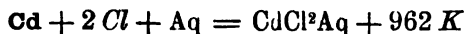
Thomsen kontrollierte diese Zahlen, indem er Chlor-, Brom- und Jodbaryum mit Schwefelsäure und mit Kadmiumsulfat zersetzte. Die Reaktion der Schwefelsäure auf die drei Baryumsalze ergab 96, 95 und 96 *K*, die des Kadmiumsulfats 57, 68 und 96 *K*. Nun ist die Neutralisationswärme des Kadmiumsulfats gleich 242 *K* gefunden worden, so dass sich aus den vorstehenden Zahlen die Neutralisationswärmen wie folgt ergeben



völlig übereinstimmend mit den obigen Werten.

Diese Abweichung von dem Gesetze der Thermoneutralität steht im Zusammenhange mit den eigentümlichen Eigenschaften der Lösungen dieser Salze in Bezug auf ihr Verhalten gegen den elektrischen Strom (s. w. u.). Aus diesem ist der Schluss zu ziehen, dass in den fraglichen Lösungen die Kadmiumsalze weniger dissociiert sind, als die meisten anderen Metallsalze, und zwar das Jodkadmium am wenigsten, Bromkadmium etwas mehr, während das Chlorid sich einigermaßen den anderen Salzen anschliesst. Damit steht in Übereinstimmung, dass die Neutralisationswärme des Jodkadmiums in wässriger Lösung die grösste ist.

Die Bildungswärmen der gelösten Haloidverbindungen des Kadmiums sind demnach



Die der festen Salze betragen

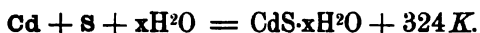


<sup>1)</sup> Th. U. III, 279.

denn die Lösungswärmen sind resp.  $+ 30\text{ K}$ ,  $+ 4.4\text{ K}$  und  $- 9.6\text{ K}$  nach Thomsens Bestimmungen.

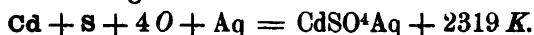
5. **Kadmiumfluorid.** Petersen<sup>1)</sup> stellte dieses Salz in Lösung durch Wechsellagerung von Chlorkadmium mit Fluorsilber her und beobachtete dabei  $319\text{ K}$ , woraus sich die Neutralisationswärme zu  $256\text{ K}$  ergibt.

6. **Schwefelkadmium.** Kadmiumsulfat wird nach Thomsen von Schwefelnatrium unter Entwicklung von  $271\text{ K}$  niedergeschlagen; die Bildungswärme des Sulfids folgt hieraus



Bei der Zersetzung von Kadmiumnitrat mit gelöstem Schwefelwasserstoff werden  $71\text{ K}$  frei, bei der des Chlorids ebensoviel, bei der des Sulfats  $40\text{ K}$ . Kadmiumsalze werden auch, selbst in schwach saurer Lösung, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Indessen genügt schon Salzsäure von mittlerer Konzentration, die Fällung unvollständig zu machen, oder zu verhindern. Thomsen weist<sup>2)</sup> darauf hin, dass bei stärkerer Konzentration der Salzsäure die Wärmetönung abnimmt, und dem entsprechend die Säure lösend wirkt. Nun ist die Verdünnungswärme von  $\text{H}^2\text{Cl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$   $79\text{ K}$ , die von  $\text{H}^2\text{Cl}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$  nur  $47\text{ K}$ ; die Grenze würde also etwa bei  $\text{H}^2\text{Cl}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  liegen; dieser Zusammensetzung entspricht ein Gehalt von 36 Proz. Chlorwasserstoff, es ist also die Konzentration, bei welcher die Säure stark raucht, während schon viel schwächere Säure die Fällung verhindert.

7. **Kadmiumsulfat.** Favre und Silbermann<sup>3)</sup> haben durch Fällen des Kadmiumsulfats mit Kali die Neutralisationswärme zu bestimmen gesucht, doch zeigte Thomsen<sup>4)</sup>, dass hierbei basische Salze entstehen, welche das Resultat fälschen. Er selbst wandte zur Fällung Baryt an und fand für die Reaktion  $131\text{ K}$ . Da die Neutralisationswärme des Baryumsulfats  $369\text{ K}$  beträgt, so ist die des Kadmiumsulfats  $238\text{ K}$ . Daraus folgt die Bildungswärme



Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes ist nach Thomsen  $+ 107\text{ K}$ , so dass die Bildungswärme desselben  $2212\text{ K}$  beträgt. Derselbe hat ferner die Lösungswärme des Salzes  $\text{CdSO}^4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}^2\text{O}$  und eines Entwässerungsproduktes mit etwa einem Atom Wasser bestimmt; er erhielt für  $\text{CdSO}^4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}^2\text{O}$   $60.5$  und für  $\text{CdSO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$   $26.6\text{ K}$ ; daraus folgt, dass das erste Wasseratom mit stärkerer Wärmeentwicklung gebunden

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 395. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 413. 1853.

<sup>3)</sup> Th. U. III, 461.

<sup>4)</sup> Th. U. I, 342.

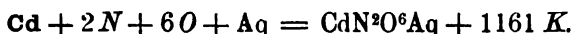


ist, als die anderen. Favre und Valson<sup>1)</sup> fanden die Lösungswärme des wasserfreien Salzes gleichfalls + 107 K, die des Salzes mit H<sup>2</sup>O 60 K.

8. **Cadmiumselenid.** Die Untersuchung dieser Verbindung ist von Fabre<sup>2)</sup> ganz wie beim Zink durchgeführt worden und bezog sich auf krystallinisches, auf trockenem Wege erhaltenes Selenid, auf ein Produkt aus Cadmiumsulfat und Selenatrium, sowie auf eines aus Jodcadmium und Selenwasserstoff. Die drei Bildungswärmen sind folgeweise 242 K, 229 K und 193 K.

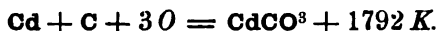
9. **Tellurcadmium.** Fabre<sup>3)</sup> löste ein von Margottet hergestelltes krystallinisches Produkt in Brom und Wasser auf, wobei sich 1142 K entwickelten. Die Bildungswärme folgt daraus gleich 200 K.

10. **Cadmiumnitrat.** Durch Füllen von Cadmiumnitrat mit Kali haben Favre und Silbermann, durch Füllen von Cadmiumsulfat mit Baryumnitrat hat Thomsen die Neutralisationswärme des Cadmiumnitrats bestimmt; der letztere erhielt 206 K. Daraus folgt die Bildungswärme



Thomsen bestimmte ferner die Lösungswärme der Salze mit einem und mit vier Atomen Krystallwasser zu + 42 und — 50 K.

11. **Cadmiumkarbonat.** Beim Niederschlagen von Cadmiumsulfat mit Natriumkarbonat fand Thomsen<sup>4)</sup> eine Wärmetönung von + 4 K, woraus die Bildungswärme des Karbonats sich auf 1792 K berechnet:



## § 19. Kupfer und seine Verbindungen.

1. **Kupfer.** Spezifische Wärme 0.0952, Atomwärme 0.060 K.

2. **Kupferoxyd.** Spezifische Wärme 0.142, Atomwärme 0.113 K.

Bei der unmittelbaren Verbrennung des Kupfers im Sauerstoff erhielt Dulong<sup>5)</sup> 429 K, Andrews<sup>6)</sup> für dieselbe Reaktion 383 K. Neuere direkte Bestimmungen haben wir nicht, wohl aber indirekte, durch Füllen von Kupfersalzen mit Eisen oder Zink. Nach dieser Methode arbeitete Andrews, Favre und Silbermann und Thomsen. Die ersten beiden benutzten Kupfersulfat und Zink und fanden für die Fällung: Andrews 550, Favre und Silbermann 464 K; indessen zeigte Thomsen<sup>7)</sup>, dass die Methode unzweckmässig ist, indem mehr als die dem Kupfer äquivalente

<sup>1)</sup> C. r. 73; 1148. 1871.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 14. 117. 1888.

<sup>3)</sup> C. r. 7, 871. 1868.

<sup>7)</sup> J. pr. Ch. (2) 12, 271. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 532. 1887.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 21, 40. 1880.

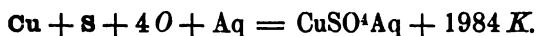
<sup>6)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1847.

Menge an Zink gelöst wird. Er selbst benutzte Eisen in Form von Drahtnetz und erhielt



Dieselbe Reaktion ist von Andrews und von Favre ausgeführt worden, aber mit der Absicht, die Bildungswärme des Eisensulfats daraus zu berechnen; sie hatten 375 und 373 *K* erhalten.

Da die Bildungswärme des gelösten Eisensulfats 2356 *K* beträgt, so folgt die des Kupfersulfats



Da ferner die Lösungswärme des wasserfreien Kupferoxyds in Schwefelsäure 188 *K*, und die Bildungswärme der Schwefelsäure  $\text{S} + 3\text{O} + \text{Aq} = \text{H}^2\text{SO}^4\text{Aq} + 1424 K$  ist, so folgt für Kupferoxyd



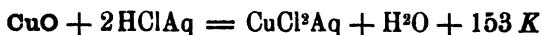
ziemlich nahe der Bestimmung von Andrews.

Eine ältere Angabe von Woods<sup>1)</sup> lässt sich nicht benutzen, da die Methode, Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, unzuverlässig ist.

Kupferoxyd verliert bei starkem Erhitzen Sauerstoff, indem sich ein Gemenge von Oxydul und Oxyd bildet. Joannis<sup>2)</sup> hat zur Beantwortung der Frage, ob dabei eine Verbindung von der Art des Eisenoxyduloxys entsteht, dieses Produkt einerseits und ein blosses Gemenge von Oxydul und Oxyd andererseits in einem Gemenge von Salzsäure und Jodammonium aufgelöst. Es wurde in beiden Fällen die gleiche Wärmetönung gefunden; die beiden Oxyde sind also nur gemengt.

3. Kupferchlorid. Andrews<sup>3)</sup> hat Kupfer, Wasser und Chlor in Wechselwirkung gebracht und für 1 l Chlor 2994 cal. erhalten; in un-seren Einheiten beträgt das 668 *K*.

Thomsen hat die Lösungswärme des wasserfreien Kupferoxyds in Salzsäure zu 153 *K* bestimmt. Aus der Gleichung



folgt unter Einsetzen der Bildungswärmen (372, 786 und 684) die des Kupferchlorids



erheblich niedriger, als Andrews sie fand.

Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorkupfers hat Andrews viel zu klein zu 68 *K* bestimmt. Favre und Silbermann fanden 99 *K*, und

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852.

<sup>2)</sup> C. r. 100, 999. 1885.

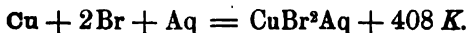
<sup>3)</sup> Pogg. 75, 251. 1848.

Thomsen<sup>1)</sup> stellte den Wert 111 *K* fest. Die Bildungswärme des festen Salzes wird dadurch 516 *K*. Das Salz  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  löst sich mit 420 *K* in Wasser.

Eine Arbeit von Raoult<sup>2)</sup>, welcher durch Einwirkung von Chlorwasser auf feinzerteiltes Kupfer im Quecksilberkalorimeter die Bildungswärme des gelösten Kupferchlorids zu 469 *K* gefunden hat, scheint sehr ungenau zu sein. Derselbe hat die Brom- und Jodverbindung untersucht, doch kann auf die Anführung der Zahlen verzichtet werden.

Das Kupferchlorid bildet mit Kupferoxyd und Wasser ein basisches Salz, welches mineralogisch unter dem Namen Atakamit bekannt ist. Berthelot<sup>3)</sup> hat eine Probe davon, ob die Zusammensetzung  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hatte, in Salzsäure gelöst und dabei 330 *K* beobachtet. Da Kupferchlorid sich mit 111 *K* in Wasser und Kupferoxyd mit 153 *K* in Salzsäure löst, so giebt die Grösse  $111 + 3 \times 153 - 330 = 240$  *K* die Bildungswärme des Atakamits aus Kupferoxyd, Chlorkupfer und Wasser an. Die Wärmeentwicklung beruht wesentlich auf der Bindung des Wassers, denn entwässelter Atakamit gab 548 *K* beim Auflösen in Salzsäure, so dass für die Verbindung von Kupferchlorid mit Kupferoxyd allein nur 22 *K* bleiben.

4. **Kupferbromid.** Durch Fällung von Chlor- und Brombaryum mit Kupfersulfat überzeugte sich Thomsen<sup>4)</sup>, dass die Neutralisationswärmen beider Kupferverbindungen gleich sind; die Bildungswärme des Kupferbromids ist also von der des Chlorids nur um den Unterschied der Bildungswärmen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure, 219 *K*, verschieden und beträgt



Die Lösungswärme beträgt nach Thomsen + 82.5 *K*; somit ist die Bildungswärme des festen Salzes 326 *K*.

5. **Kupferjodid.** Die Verbindung existiert, wie bekannt, in wässriger Lösung nicht unzersetzt. Da man die Neutralisationswärme von Jodwasserstoffsäure und Kupferoxyd mit Sicherheit gleich der der Chlor- und Bromwasserstoffsäure setzen kann, so berechnet sich die Bildungswärme des unzersetzten Jodids



Der Stern bedeutet, dass das Jodid für sich nicht existiert, und die Bildungswärme daher hypothetisch ist.

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 12, 274. 1875.

<sup>2)</sup> C. r. 59, 45. 1864.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 566. 1881.

<sup>4)</sup> Th. U. III, 283.

Die Bildungswärme des Kupferjodürs, bezogen auf die gleiche Kupfermenge, ist grösser, als die des Jodids, nämlich 163 *K*; dem entspricht das leichte Zerfallen der ersten Verbindung in Jodür und freies Jod.

6. **Kupferfluorid** erhielt Petersen<sup>1)</sup> durch Wechselersetzung von Kupferchlorid mit Fluorsilber unter Entwicklung von 319 *K*. Die Neutralisationswärme des gelösten Salzes ist darnach 202 *K*.

7. **Schwefelkupfer**. Die spezifische Wärme des Sulfürs,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ist 0.1212, die Atomwärme 0.192 *K*.

Bei der Fällung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Schwefelnatrium entsteht eine schwarze Flüssigkeit, welche fast nichts absetzt und sich nicht filtrieren lässt. Nimmt man die doppelte Menge Schwefelnatrium, so fällt ein schwarzer Körper, der Formel  $\text{Cu}_4\text{S}^3$  annähernd entsprechend, nieder, und die Flüssigkeit ist stark gelb gefärbt von aufgelöstem Schwefel. Im ersten Falle ist die Wärmeentwicklung 356 *K*, im zweiten 372 *K*. Thomsen<sup>2)</sup>, der diese Beobachtungen und Messungen gemacht hat, betont, dass der erste Wert zu klein ist, weil kein Niederschlag erfolgt; der zweite ist zu gross, weil die Lösung des Schwefels in Schwefelnatrium dazukommt. Das Mittel wird annähernd richtig sein, und daraus ergibt sich die Bildungswärme des Schwefelkupfers  $\text{Cu}_4\text{S}^3$  zu 330 *K* =  $4 \times 88$  *K*.

Halb-Schwefelkupfer,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , erhielt Thomsen durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Kupferchlorür, wobei 435 *K* entwickelt wurden. Die Bildungswärme ergibt sich daraus



Auf gleiche Kupfermengen bezogen, ist somit die Bildungswärme des Halbschwefelkupfers nur wenig grösser, als die des Schwefelkupfers  $\text{Cu}_4\text{S}^3$ , das letzte Atom Schwefel wird ohne wesentliche Wärmetönung aufgenommen.

Berthelot hatte schon früher<sup>3)</sup> Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dabei +132 *K* beobachtet. Setzt man voraus, dass hierbei Kupfersulfid,  $\text{CuS}$ , entstanden ist, so berechnet sich die Bildungswärme 81 *K*, nahe den oben erwähnten Werten.

8. **Kupfersulfat**. Die spezifische Wärme des wasserfreien Kupfersulfats ist 0.184, die Atomwärme 0.293 *K*.

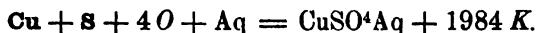
Für  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist 0.202 und 0.358 *K*, für  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist 0.212 und 0.414 *K*, für  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  endlich 0.247 bis 0.285 und 0.711 bis 0.788 *K* gefunden worden.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 395. 1889.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 19, 4. 1879.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

Die Bildungswärme dieses Salzes beträgt nach den übereinstimmenden Versuchen von Andrews, Favre und Thomsen, wie oben erwähnt,



Die Lösungswärme ist schon von Graham bestimmt worden, und zwar sowohl die des wasserfreien, wie die des krystallisierten Kupfervitriols. Thomsen<sup>1)</sup> hat dazu eine Reihe mittlerer Hydrate untersucht. Seine Zahlen sind

|                                           | Lösungswärme |       |
|-------------------------------------------|--------------|-------|
| $\text{CuSO}_4$                           | 158 K        | —     |
| $\text{CuSO}_4 + 1.03\text{H}^2\text{O}$  | 92.3 „       | 65.7  |
| $\text{CuSO}_4 + 2.227\text{H}^2\text{O}$ | 54.5 „       | 103.8 |
| $\text{CuSO}_4 + 3.315\text{H}^2\text{O}$ | 21.2 „       | 136.8 |
| $\text{CuSO}_4 + 4.167\text{H}^2\text{O}$ | 0.6 „        | 157.4 |
| $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}^2\text{O}$     | — 27.2 „     | 185.2 |

Die graphische Darstellung Fig. 14 zeigt ein sehr unregelmässiges Verhalten, ähnlich wie bei den Sulfaten des Magnesiums und des Zinks. Das gleiche findet sich bei dem Kupferkaliumsulfat, welches Thomsen auch untersucht hat; ich unterlasse die Anführung der numerischen Einzelheiten.

Mit Thomsens Zahlen stimmen die von Favre und Valson<sup>2)</sup> einigermaßen überein.

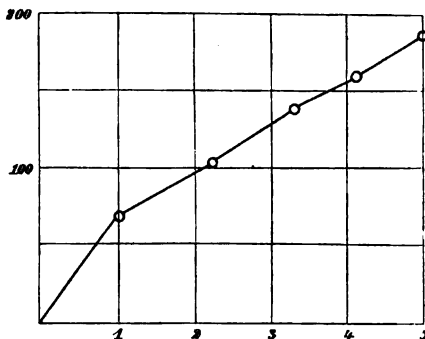


Fig. 14.

9. **Kupferselenür.** Durch Erhitzen von Kupfer im Selendampf erhielt Fabre<sup>3)</sup>  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , welches er nach dem früher (S. 303) angegebenen Verfahren mit Bromwasser kalorimetrisch untersuchte. Die Bildungswärme ist 208 K. Das Selenid,  $\text{CuSe}$ , wird als amorpher Niederschlag aus Kupferacetat und Selenwasserstoffgas unter Entwicklung von 520 K erhalten; die Bildungswärme ist darnach 88 K.

10. **Tellurkupfer,**  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , ist von Margottet dargestellt und von Fabre<sup>4)</sup> thermisch untersucht worden. Die Auflösung in Bromwasser ergab 1289 K, die Bildungswärme ist demnach 153 K.

11. **Kupfernitrat.** Für die Berechnung der Bildungswärme des Kupfernitrats bedienen wir uns, indem wir die Zahlen von Favre und

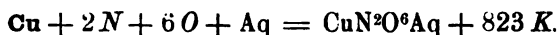
<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 18, 24. 1878.

<sup>2)</sup> C. r. 73, 1148. 1871.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 535. 1887.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 118. 1888.

Silbermann und Andrews übergehen, der oben (S. 211) mitgeteilten Neutralisationswärme des Salzes, 149 *K*, woraus die Bildungswärme des gelösten Nitrats folgt

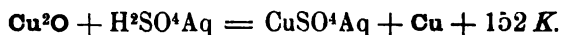


Die Lösungswärme ist von Thomsen für das Salz  $\text{CuN}^2\text{O}^6\text{Aq} + 6\text{H}^2\text{O}$  zu  $-107\text{ K}$  bestimmt worden.

12. **Kupferoxydul.** Spezifische Wärme 0.111, Atomwärme 0.159 *K*.

Dulong<sup>1)</sup> und Andrews<sup>2)</sup> haben Kupferoxydul zu Oxyd zu verbrennen gesucht. Aus den hinterlassenen Notizen der ersten ergibt sich die Zahl 349 *K*; Andrews giebt an, dass der Vorgang schwierig zu realisieren sei; er erhielt im Mittel 366 *K*.

Eine sicherere Methode wendete Thomsen an: durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupferoxydul entsteht glatt Kupfersulfat und Kupfer, wobei 152 *K* frei werden:



Da  $\text{CuO} + \text{H}^2\text{SO}^4\text{Aq} = \text{CuSO}^4\text{Aq} + 188\text{ K}$ ,

folgt  $\text{Cu}^2\text{O} = \text{Cu} + \text{CuO} - 36\text{ K}$ ,

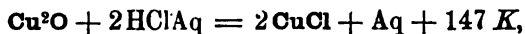
und aus  $\text{Cu} + \text{O} = \text{CuO} + 372\text{ K}$

kommt  $2\text{Cu} + \text{O} = \text{Cu}^2\text{O} + 408\text{ K}$ .

Weiter unten werden einige Kontrollversuche mitgeteilt werden; das Mittel aller Bestimmungen giebt gerade den obigen Wert 408 *K*.

13. **Kupferchlorür.** Spezifische Wärme 0.1383, Atomwärme für  $\text{CuCl}$  0.137 *K*.

Durch Wechselwirkung von Kupferoxydul und Salzsäure erhielt Thomsen<sup>3)</sup> Kupferchlorür



woraus die Bildungswärme desselben folgt.



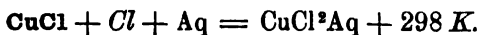
Eine zweite Zahl hierfür folgt aus gleichfalls von Thomsen angestellten Oxydationsversuchen, bei welchen das Chlorür durch Kaliumpermanganat und Salzsäure in Chlorid übergeführt wird. Auf S. 293 ist angegeben worden, dass bei der Zersetzung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so dass sich Chlorkalium, Manganchlorür und freier Sauerstoff bilden, 117 *K* für jedes Atom Sauerstoff frei werden. Entwickelt sich statt dessen Chlor, so ist der Unterschied der Bildungs-

<sup>1)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>2)</sup> Pogg. 75, 251. 1848.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 12, 278. 1875.

wärme von Salzsäure und Wasser, 102  $K$ , abzuziehen, so dass auf  $Cl^2$  15  $K$  kommen. Bei der Reaktion wurden 619  $K$  beobachtet; hiervon müssen noch 8  $K$  abgezogen werden, welche bei der Einwirkung von Kupferchlorür, Salzsäure und Wasser ohne Kaliumpermanganat entwickelt werden; alsdann bleiben 611  $K$  für die Chlorierung mit Kaliumpermanganat und Salzsäure oder  $611 - 15 = 596 K$  für die Chlorierung mit freiem Chlor



Substituiert man die bekannten Bildungswärmen, so kommt



gleich dem ersten Resultat.

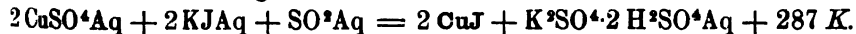
Umgekehrt kann aus der bekannten Bildungswärme des Kupferchlorids die des Chlorürs und weiter die des Oxyduls berechnet werden, wie Thomsen gethan hat; natürlich findet sich dann bei dieser Zahl eine annähernd gleiche Übereinstimmung.

14. **Kupferbromür und Kupferjodür.** Ganz ähnlich den Versuchen über die Bildungswärme des Kupferchlorürs stellte Thomsen solche über das Bromür und Jodür an, indem er Kupferoxydul mit den freien Säuren reagieren liess. Er erhielt mit Bromwasserstoff 208  $K$ , mit Jodwasserstoff 337  $K$ , während Chlorwasserstoff 147  $K$  gegeben hatte. Die Zahlen sind sehr ungleich, allein die fraglichen Körper scheiden sich in fester Form ab, so dass ihre latente Wärme die Ursache der Ungleichheit sein kann.

Aus diesen Zahlen lassen sich die Bildungswärmen berechnen, wenn man von der des Kupferoxyduls ausgeht. Es folgt



Der letzte Wert ist von Thomsen kontrolliert worden, indem er aus Kupfersulfat, Jodkalium und schwefliger Säure Kupferjodür darstellte. Die Gleichung ist



Eliminiert man die fremden Körper mit Hilfe ihrer bekannten Bildungswärmen, so folgt die Bildungswärme des Kupferjodürs gleich  $(3968 + 1500 + 788 + 287) - (3382 + 2848 - 22) = 2 \times 168 K$ , während der erste Versuch  $2 \times 163 K$  gegeben hatte. Da hier sehr viel mehr einzelne Daten in die Rechnung eingehen, als oben, so muss jener Zahl der Vorzug eingeräumt werden.

Gegen die Zahlen von Thomsen wendet Berthelot<sup>1)</sup> ein, dass sie sich auf das Kupferoxydul stützen, während dieser Stoff schwer ganz rein, namentlich oxydfrei zu erhalten ist. Er hat deshalb festes Kupferchlorür mit einer salzsauren Lösung von Baryumhyperoxyd, entsprechend einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, oxydiert und dabei 660 *K* beobachtet



Setzt man die bekannten Bildungswärmen ein, so folgt



Berthelot zeigt ferner, dass Kupferchlorür mit Salzsäure je nach dem Mengenverhältnis sehr verschiedene Wärmemengen entwickelt, und meint, dass darin auch eine von Thomsen übersehene Fehlerquelle liege.

In Bezug auf das Kupferjodür kommt Berthelot nach ähnlichen Methoden zu Ergebnissen, welche mit denen von Thomsen gut stimmen, indem er als Bildungswärme 169 *K* findet. Einzelheiten sind nicht angegeben. Thomsen hat in der That mit Kupferoxydul und Jodwasserstoff einen um 10 *K* kleineren Wert gefunden, was zu Gunsten der Bemerkungen Berthelots zu sprechen scheint.

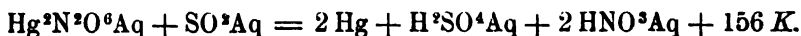
## § 20. Quecksilber und seine Verbindungen.

1. **Quecksilber.** Die spezifische Wärme des Quecksilbers ist im festen und flüssigen Zustande nicht sehr verschieden, 0.0319 und 0.0333; die Atomwärme ist 0.0638 und 0.666 *K*. Ein Gramm Quecksilber verbraucht beim Schmelzen 2.84 cal.; auf das Atomgewicht berechnet 5.68 *K*.

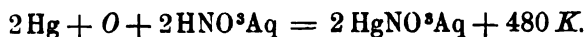
Auch dieser Wert erscheint auffallend niedrig.

2. **Bildungswärme der Quecksilberverbindungen.** Die Angabe von Woods<sup>2)</sup>, nach welcher 1 g Quecksilber bei der Oxydation 118 cal. entwickelt, giebt in unseren Einheiten, wenn Quecksilberoxydul gemeint ist, 472 *K*. Die neueren Bestimmungen gaben dafür 322 *K*.

Thomsen<sup>3)</sup> reduzierte Merkuronitrat mittels schwefliger Säure zu Metall. Er fand



Da die Oxydation von schwefliger Säure 636 *K* entwickelt, so kommt auf die des Quecksilbers bei Gegenwart von Salpetersäure



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 504. 1880.

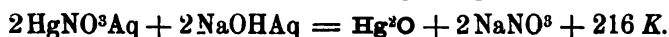
<sup>2)</sup> Phil. Mag. (4) 4, 377. 1852.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 261. 1875.



In Wirklichkeit war mehr Salpetersäure, als angegeben, vorhanden, da das Oxydulnitrat sich mit reinem Wasser zersetzt, doch ist bei den weiteren Rechnungen darauf Rücksicht genommen worden.

Die Fällung derselben Lösung mit Natronlauge ergab nach Abzug der Wärmetönung durch die überschüssige Salpetersäure

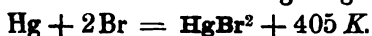


Die Neutralisationswärme des Natrons beträgt 274 K, für die des Quecksilberoxyduls bleiben somit nur 58 K.

Die Oxydationswärme des Quecksilbers zu Oxydul wäre demnach 422 K.

Diese Zahl und die sich darauf stützenden anderen Bildungswärmen der Quecksilberverbindungen wurden allgemein angenommen. Bei ihrer Benutzung ergaben sich indessen auffallende Anomalien, insbesondere bezüglich einer später zu besprechenden Beziehung zwischen den Reaktionswärmen, elektromotorischen Kräften und Temperaturkoeffizienten galvanischer Elemente. Infolgedessen veranlasste ich 1887 W. Nernst dazu, diese Zahl zu prüfen, und es ergab sich<sup>1)</sup>, dass sie einen ungewöhnlich grossen Fehler von nicht weniger als 100 K enthielt, um welche die Oxydationswärme von Thomsen zu hoch geschätzt war. Letzterer bestätigte gleichzeitig das Vorhandensein eines grösseren Fehlers. Die Ursache davon lag darin, dass schweflige Säure aus Mercuronitrat nicht reines Quecksilber ausscheidet.

3. **Quecksilberbromid.** Um eine unmittelbare Beziehung zu metallischem Quecksilber zu haben, stellte Nernst im Kalorimeter Quecksilberbromid aus Quecksilber und Brom her und gelangte so zu der Gleichung



In Bromkaliumlösung löst sich Quecksilberbromid nach Thomsen mit + 16 K auf.

Folgende Oxybromide des Quecksilbers sind von André<sup>2)</sup> durch Auflösung in überschüssiger Bromwasserstoffsäure untersucht worden.

|                                   | Reaktionswärme | Bildungswärme |
|-----------------------------------|----------------|---------------|
| $\text{HgBr}_2 \cdot \text{HgO}$  | 355 K          | 33 K          |
| $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{HgO}$ | 696 „          | 44 „          |
| $\text{HgBr}_2 \cdot 3\text{HgO}$ | 1029 „         | 73 „          |
| $\text{HgBr}_2 \cdot 4\text{HgO}$ | 1366 „         | 78 „          |

Als Grundlagen der Rechnung dienen die Lösungswärme des Quecksilberbromids in Bromwasserstoffsäure, 38 K, und die des Oxyds, 352 K.

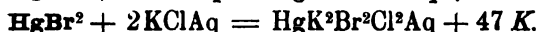
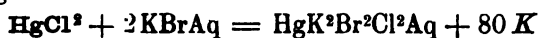
<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 20 und 22. 1888.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 117. 1884.

Die Bildungswärmen beziehen sich auf die Entstehung aus Bromid und Oxyd.

4. **Quecksilberchlorid.** Spezifische Wärme 0.0689, Atomwärme 0.187 K.

Thomsen<sup>1)</sup> löste einerseits Quecksilberchlorid in Bromkalium, andererseits Quecksilberbromid in Chlorkaliumlösung auf. Dadurch erhielt er die Beziehungen



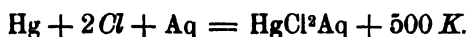
Subtrahiert man, so folgt



und setzt man hier die Bildungswärmen ein, so erhält man



Die Lösungswärme des Quecksilberchlorids in Wasser ist  $-33\text{ K}$ , somit ist



Die Neutralisationswärme folgt aus den weiter unten mitzuteilenden Zersetzungsversuchen mit Kali zu 189 K.

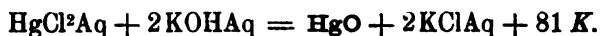
André<sup>2)</sup> hat einige Oxychloride des Quecksilbers durch Auflösen in Salzsäure untersucht; die erhaltenen Reaktionswärmen und die auf Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd bezogenen Bildungswärmen lasse ich tabellarisch folgen.

|                             | Reaktionswärme | Bildungswärme |
|-----------------------------|----------------|---------------|
| $\text{HgCl}^2\text{-HgO}$  | 140 K          | 14 K          |
| $\text{HgCl}^2\text{-2HgO}$ | 314 „          | 30 „          |
| $\text{HgCl}^2\text{-3HgO}$ | 501 „          | 33 „          |
| $\text{HgCl}^2\text{-4HgO}$ | 786 „          | - 63 „        |

Die Zahlen sind also sehr gering; der letzte Wert wird unter Benutzung der oben mitgeteilten Werte von Thomsen für die Neutralisations- und Lösungswärme des Quecksilberchlorids sogar negativ. André legt andere Zahlen, 204 und  $-31\text{ K}$ , zu Grunde und gelangt dadurch zu lauter positiven Bildungswärmen.

5. **Quecksilberoxyd.** Spezifische Wärme 0.0518, Atomwärme 0.112 K.

Thomsen zersetzte Lösungen von Quecksilberchlorid mit Kalilösung und erhielt



<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 11, 261. 1875.

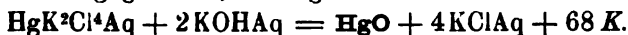
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 117. 1884.

Berthelot<sup>1)</sup> fand 82 K.

Durch Einsetzen der bekannten Bildungswärmen folgt

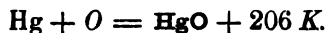


Eine zweite Bestimmung wurde unter Benutzung von Kaliumquecksilberchloridlösung gemacht; sie ergab



Die daraus berechnete Bildungswärme des Oxyds ist 207 K.

Endlich wurde Kaliumquecksilberbromid in gleicher Weise zerlegt und ergab — 53 K, woraus die Bildungswärme des Oxyds gleich 209 K folgt; das Mittel ist



6. **Quecksilberjodid.** Spezifische Wärme 0.0420, Atomwärme 0.191 K.

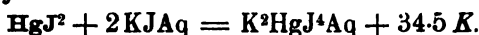
Quecksilberchloridlösung wurde mit Jodkaliumlösung gefällt; Berthelot<sup>2)</sup> beobachtete dabei 273 K, Thomsen 268 K. Es ist daher



Daraus folgt durch Einsetzen der Bildungswärmen



Quecksilberjodid löst sich leicht in Jodkalium. Thomsen fand dafür



Das feste Salz löst sich unter Wärmebindung, — 98 K. Somit erfolgt die Verbindung von festem Quecksilberjodid und Jodkalium zu festem Kaliumquecksilberjodid unter Wärmeentwicklung, 30 K.

Weber<sup>3)</sup> findet, dass bei der Umwandlung von gelbem Quecksilberjodid in rotes sich die Temperatur um 3 bis 305 erhöht. Da die Atomwärme 0.191 K ist, so macht das in unseren Einheiten 0.57 bis 0.67 K.

7. **Haloiddoppelverbindungen.** Die Doppelsalze der Haloidverbindungen des Quecksilbers und der Alkalien sind eingehender von Berthelot<sup>4)</sup> untersucht worden. Ich stelle nachstehend die Bildungswärmen derselben aus den festen Salzen (und eventuell flüssigem Wasser) zusammen, wie sie durch Auflösen der Komponenten für sich und der fertigen Verbindungen bestimmt wurden.

|                                                 | Verbindungswärme | Lösungswärme |
|-------------------------------------------------|------------------|--------------|
| $\text{HgCl}^2.2\text{KCl}$                     | 38 K             | — 150 K      |
| $\text{HgCl}^2.2\text{KCl.H}^2\text{O}$         | 54 „             | — 167 „      |
| $\text{HgCl}^2.\text{KCl}^2$                    | 24 „             | — 85 „       |
| $\text{HgCl}^2.\text{HCl}^2.\text{H}^2\text{O}$ | 42 „             | — 113 „      |
| $\text{HgBr}^2.\text{KBr}$                      | 31 „             | —            |
| $\text{HgBr}^2.\text{KBr.H}^2\text{O}$          | 64 „             | —            |
| $\text{HgJ}^2.\text{KJ}$                        | 21 „             | —            |
| $\text{HgJ}^2.\text{KJ.H}^2\text{O}$            | 23 „             | —            |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 502. 1875.

<sup>2)</sup> Pogg. 100, 132. 1857.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 502. 1875.

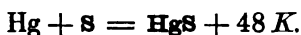
<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 29, 202. 1883.

Es ist bemerkenswert, dass alle diese Verbindungen mindestens teilweise in wässriger Lösung existieren, denn die Lösungen der Komponenten wirken unter bedeutender Wärmetönung aufeinander ein.

Berthelot hat (l. c.) ausser diesen Doppelverbindungen noch zahlreiche andere untersucht; die Berichterstattung darüber würde hier zu weit führen, da die Untersuchung im Hinblick auf das „dritte Prinzip“ angestellt ist. Nur soll noch erwähnt werden, dass die der Platinchlorwasserstoffsäure,  $\text{H}^2\text{PtCl}_6$ , entsprechenden Quecksilberhaloidwasserstoffsäuren,  $\text{H}^2\text{HgJ}^4$  u. s. w., dieselben Neutralisationswärmen zeigen, wie jene, und wie die unverbundenen Haloidwasserstoffsäuren.

8. Schwefelquecksilber. Spezifische Wärme 0.512, Atomwärme 0.119  $K$ .

Bei der Zerlegung von Quecksilberchlorid mit Schwefelnatrium in wässriger Lösung beobachtete Thomsen<sup>1)</sup> eine Wärmeentwicklung von 461  $K$ , aus welcher die Bildungswärme des Schwefelquecksilbers sich ergibt



Quecksilberchlorid und Schwefelwasserstoff geben nach Berthelot<sup>2)</sup> 296  $K$ , woraus die Bildungswärme gleich 81  $K$  folgt. Der Unterschied ist auffällig gross.

9. Selenquecksilber. Ein von Fabre<sup>3)</sup> auf trockenem Wege erhaltenes krystallinisches Produkt  $\text{HgSe}$  wurde mit Brom und Bromwasser oxydiert und gab 760  $K$ . Merkwürdiger Weise hat Fabre hier unterlassen, den Parallelversuch mit metallischem Quecksilber anzustellen; er wäre sonst auf den vorerwähnten grossen Fehler aufmerksam geworden. Benutzen wir die Zahl von Nernst, so erhalten wir als Bildungswärme des krystallinischen Selenquecksilbers 75  $K$ .

Durch Wechselwirkung von Selennatrium mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung wurde ein amorphes Selenid unter Entwicklung von 704  $K$  gefällt. Die Bildungswärme desselben ist demnach 65  $K$ .

10. Quecksilbernitrat. Die Neutralisationswärme dieses Salzes ist von Thomsen durch Zerlegung mit Natron ermittelt worden. Die Lösung gab nach Abzug der durch die freie Salpetersäure veranlassten Wärmetönung 210  $K$ ; da die Neutralisationswärme des Natriumnitrats 274  $K$  beträgt, so ist die des Quecksilberoxyds nur 64  $K$ . Der kleinen Zahl entspricht die leichte Zersetzbarkeit des Nitrats durch Wasser in freie Säure und basische Salze. Die Zahl ist viel kleiner

<sup>1)</sup> Th. U. III. 451.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 188. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 542. 1887.

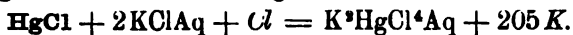
als die Neutralisationswärme des Chlorids, 189 *K*; auch ist bekannt, dass die Lösung des letzteren durch Wasser nicht zerlegt wird und vielfach abweichende Reaktionen zeigt. Es handelt sich hier um einen Fall ähnlich dem beim Kadmiumjodid besprochenen, dass das gelöste Quecksilberchlorid sehr wenig dissociirt ist, wie auch durch den Dampfdruck seiner Lösungen erwiesen wird, welcher gleich dem äquimolekularer Lösungen indifferenten Stoffe ist. Gleiches ergibt der Gefrierpunkt der Lösungen<sup>1)</sup>; dafür sprechen die an denselben gemachten Beobachtungen über Leitfähigkeit und Dampfdruck (vgl. I, 418).

Beim Zusammenbringen von Chlorkalium- mit Quecksilbernitratlösungen findet eine fast völlige Umsetzung statt. Darauf beruht die von Liebig zu massanalytischen Zwecken benutzte Reaktion, dass eine Chlorverbindungen enthaltende Lösung von Harnstoff durch Quecksilbernitrat erst dann gefällt wird, wenn eine dem Chlor äquivalente Menge Quecksilber in der Lösung enthalten ist. Der grosse Unterschied der Neutralisationswärmen gestattet auch, die Umsetzung thermochemisch zu konstatieren; beim Zusammenbringen der Lösungen von Quecksilbernitrat und Chlorkalium erhielt Thomsen 134 *K*; wegen eines Überschusses von Chlorkalium, den Thomsen anwandte, muss der Reaktionswert aber um 10 *K* für die Wechselwirkung zwischen diesem und dem Quecksilberchlorid vermindert werden, so dass er auf 124 heruntergeht. Der Unterschied der unmittelbar bestimmten Neutralisationswärmen ist 125 *K*. Noch grösser sind die Unterschiede beim Bromid und Jodid, so dass diese Quecksilberverbindungen ausserhalb des Hessschen Gesetzes der Thermoneutralität stehen. Damit steht im Zusammenhange, dass auch in Bezug auf andere Eigenschaften, doppelten Austausch und elektrische Leitfähigkeit, diese Verbindungen sich von den gewöhnlichen Salzen unterscheiden. Ähnliche Verhältnisse zeigten sich schon beim Kadmium.

11. **Quecksilberchlorür.** Spezifische Wärme 0.0521, Atomwärme für  $\text{HgCl}$  0.123 *K*.

Die Bildungswärme des Quecksilberchlorürs ist von Andrews<sup>2)</sup> unmittelbar durch Wechselwirkung von Chlor und Quecksilber gemessen worden. Er fand, dass 1 g Chlor 822 cal. giebt; in unseren Einheiten beträgt dies für  $\text{HgCl}$  292 *K*.

Thomsen liess Chlor auf Quecksilberchlorür einwirken, welches in einer Lösung von Chlorkalium aufgeschlämmt war, und erhielt



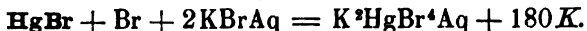
<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 636. 1887.

<sup>2)</sup> Pogg. 75, 249. 1848.

Da beim Auflösen von Quecksilberchlorid in Chlorkaliumlösung — 14 *K* gebunden werden, so entspricht dem Übergang des Chlorürs in das Chlorid eine Wärmeentwicklung von 219 *K*, woraus für das Chlorür folgt



12. **Quecksilberbromür.** Thomsen liess Quecksilberbromür mit Brom in einer Bromkaliumlösung aufeinander reagieren und erhielt



Die Lösungswärme des Bromids in Bromkalium ist 16 *K*, woraus die Bildungswärme des Bromürs folgt



Nernst liess unmittelbar Bromür und Brom aufeinander reagieren und beobachtete dabei 160 *K*. Die Bildungswärme des Bromürs ist darnach 245 *K*. Wir nehmen das Mittel, 243 *K*.

13. **Quecksilberjodür.** Spezifische Wärme 0.0395, Atomwärme 0.129 *K*.

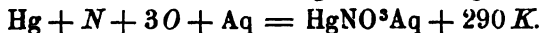
Thomsen fällte Merkuronitratlösung mit Jodkalium und beobachtete dabei 425 *K*. Nach der später mitzuteilenden Bildungswärme des Nitrats ergibt sich die des Jodürs



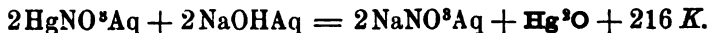
14. **Quecksilberoxydul und Merkuronitrat.** Thomsen erhielt durch Fällung einer salpetersauren Lösung von Merkuronitrat mit Chlorkalium 122 *K*; es ist demnach



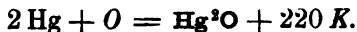
Durch Einsetzen der bekannten Bildungswärmen folgt



Diese Lösung ergab, mit Natron gefällt (nach Abzug der durch die überschüssige Salpetersäure verursachten Wärmetönung),



Da die Neutralisationswärme des Natrons 274 *K* beträgt, so bleibt für die des Quecksilberoxyduls nur 58 *K* oder 29 *K* für das Äquivalent. Daraus folgt die Bildungswärme des Oxyduls



Zu gleichen Ergebnissen führt die von Thomsen ausgeführte Fällung des Nitrats mit Bromkalium, welche 160 *K* ergab.

Die leicht erfolgende Verwandlung des Oxyduls in Oxyd und Metall verbraucht 16 *K*.

15. **Amalgame.** Von grossem Interesse sind unter den Verbindungen des Quecksilbers die mit den Alkalimetallen, die Amalgame derselben.

Wie bekannt, erfolgt diese Verbindung unter lebhafter Wärmeentwicklung und führt zu Produkten, die erheblich andere Eigenschaften haben, als die freien Alkalimetalle.

Die hierbei stattfindenden thermischen Erscheinungen sind eingehend von Berthelot<sup>1)</sup> untersucht und geschildert worden. Die Versuche sind durch Behandeln der Amalgame mit verdünnter Salzsäure ausgeführt worden; indem man die hierbei entwickelte und auf ein Atom Alkalimetall bezogene Wärmemenge mit der vergleicht, welche die reinen Metalle unter diesen Umständen geben, 568 K beim Natrium und 615 K beim Kalium<sup>2)</sup>, erhält man die Bildungswärme der Amalgame aus den Elementen.

Krystallisiertes Kaliumamalgam,  $\text{KHg}^{12}$ , entwickelt mit Salzsäure 275 K, bildet sich also unter Austritt von 340 K. Flüssiges Amalgam,  $\text{KHg}^{58}$ , giebt 358 K, also 83 K mehr. Setzt man etwa 120 Atomgewichte Quecksilber dazu, so beträgt die Mehrentwicklung nahezu dasselbe, 90 K; die Zahl stimmt nahezu mit der Schmelzwärme des festen Quecksilbers. Somit scheint, dass über  $\text{KHg}^{12}$  hinaus keine bestimmte Verbindung, wenigstens keine unter Wärmetönung erfolgende, eintritt. Ähnliches gilt für das Natriumamalgam  $\text{NaHg}^6$ , welches in Quecksilber gelöst 28 und 29 K mehr ausgiebt. Die Schmelzwärme des Quecksilbers wäre 34 K. Für andere Amalgame wurden folgende Bildungswärmen gefunden

| Quecksilber auf ein Kalium | Bildungswärme | Zustand |
|----------------------------|---------------|---------|
| 57.5                       | 262           | flüssig |
| 25.5                       | 302           | breilig |
| 14.5                       | 377           | "       |
| 10.4                       | 342           | fest    |
| 9.6                        | 348           | "       |
| 5.5                        | 297           | "       |
| 2.2                        | 206           | "       |
| 1.45                       | 153           | "       |

Die Bildungswärme nimmt anfangs zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab.

Ähnlich verhalten sich die Natriumverbindungen

|      |     |         |
|------|-----|---------|
| 25   | 188 | flüssig |
| 13.5 | 189 | breilig |
| 6.0  | 211 | fest    |
| 4.55 | 211 | "       |
| 2.30 | 180 | "       |
| 2.0  | 178 | "       |
| 1.04 | 103 | "       |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 18, 433. 1879.

<sup>2)</sup> Nach Thomsen 572 K und 619 K.

Aus einer eingehenden Diskussion dieser Zahlen zieht Berthelot den Schluss, dass neben der Verbindung  $\text{KHg}^{12}$  noch eine solche  $\text{KHg}^4$  für sich als selbständige Verbindung existiere. Für Natrium sind die Verhältnisse verwickelter.

Bemerkenswert ist, dass die verdünnten Amalgame der beiden Alkalimetalle sich gegen Wasser umgekehrt verhalten, als diese selbst. Kalium entwickelt viel mehr Wärme bei seiner Einwirkung auf Wasser, während umgekehrt Natriumamalgam mit 25 Quecksilber bei der Zersetzung etwa 60  $K$  mehr entwickelt, als das entsprechende Kaliumamalgam. Berthelot bringt damit die Reduktion des Chlorkaliums durch Natriumamalgam und die Bildung einer entsprechenden Menge von Kaliumamalgam in Beziehung.

### § 21. Silber und seine Verbindungen.

1. Silber. Spezifische Wärme 0.0570, Atomwärme 0.061  $K$ .

Innerhalb weiter Temperaturgrenzen bestimmte Pionchon<sup>1)</sup> die zwischen 0° und  $t^\circ$  pro Gramm aufgenommene Wärme folgender Formel gemäss, die bis zum Schmelzpunkt, 907°, gilt

$$q_t = 0.05758 t + 0.0_{\text{g}}44 t^2 + 0.0_{\text{g}}6 t^3.$$

Von dort bis 1020° gilt

$$q_t = 0.0748 t + 17.20.$$

Die Schmelzwärme ist 24.72 cal. pro Gramm, also 26.7  $K$  für das Atomgewicht.

2. Silberoxyd. Die Versuche, die Bildungswärme der Silberverbindungen zu bestimmen, sind meist durch Zerlegung des Nitrats mit Kupfer ausgeführt worden. Favre und Silbermann<sup>2)</sup> erhielten dabei 327  $K$ , Thomsen<sup>3)</sup> 356  $K$ . Es ist also



Die Bildungswärme des gelösten Kupfernitrats ist 823  $K$ , die von 2  $\text{AgNO}_3\text{Aq}$  daher 467  $K$ . Die Neutralisationswärme ist durch Zersetzen mit Kali zu 109  $K$  (für 2  $\text{Ag}$ ) bestimmt worden; somit ist die Bildungswärme des Oxyds



Die Zahl ist sehr klein und entspricht der grossen Zersetzlichkeit des Silberoxyds durch die Wärme. Indessen verhält sich das Quecksilberoxyd, welches eine ziemlich grosse Bildungswärme hat, ganz ähnlich.

Einen naheliegenden Wert hatten Favre und Silbermann<sup>4)</sup> gefunden, indem sie durch die Hitze von im Kalorimeter verbrennender

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 100. 1887.

<sup>2)</sup> Th. U. III, 377.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 443. 1853.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 36, 24. 1852



Kohle direkt Silberoxyd zerlegten, nämlich 22.1 cal. für 1 g Oxyd, oder in unseren Einheiten 49 *K*. Dagegen weicht die Angabe von Woods<sup>1)</sup>, 96 cal. für 1 g Silber, also 114 *K*, sehr erheblich ab; sie ist indessen nach einer unzuverlässigen Methode erhalten.

3. Chlorsilber. Spezifische Wärme 0.0911, Atomwärme 0.131 *K*.

Die Fällung von gelöstem Silbernitrat mit Salzsäure gab Thomsen



woraus



folgt. Dasselbe Ergebnis folgt aus einem anderen Versuche von Thomsen, bei welchem Silbernitrat mit Chlorkalium unter Entwicklung von 159 *K* reagierte. Berthelot<sup>2)</sup> fand für die gleiche Reaktion 157 *K*.

Die Verbindungen des Chlorsilbers mit Ammoniak sind von Isambert<sup>3)</sup> thermochemisch untersucht worden, indem dieselben mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden. Es ergab sich, dass die Verbindung  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  unter Entwicklung von 105 *K* entsteht, während  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  116 *K* giebt. Die Wärmeentwicklungen sind also, auf dieselbe Menge Ammoniak bezogen, annähernd gleich.

4. Bromsilber. Spezifische Wärme 0.0739, Atomwärme 0.139 *K*.

Die Fällung von Silbernitrat mit Bromkalium giebt nach Thomsen eine Wärmeentwicklung von 201 *K*, nach Berthelot<sup>4)</sup> 203 *K*; die von Favre und Silbermann gefundene Zahl ist viel zu hoch. Die Bildungswärme des Bromsilbers ist



5. Jodsilber. Spezifische Wärme 0.0616, Atomwärme 0.145 *K*.

Die Wärmetönung bei der Wechselwirkung zwischen Jodkalium und Silbernitrat ist von Thomsen zu 264, von Berthelot zu 296 *K* bestimmt worden. Die Bildungswärme des Jodids ist



Indessen sind die eben angegebenen Bildungswärmen der Haloidverbindungen des Silbers nach den neueren Messungen Berthelots<sup>5)</sup> nicht konstant, da diese Stoffe je nach Umständen unter verschiedenen isomeren Formen auftreten, deren Bildungswärme erheblich wechselt. Insbesondere beim Jodsilber können die Unterschiede bis auf 60 *K* ansteigen. Man erreicht leichter einen stabilen Endzustand, wenn man die Silberlösung durch die Haloidverbindung fällt, so dass erstere stets im Überschuss ist, als auf dem umgekehrten Wege.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 4, 378. 1852.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 503. 1875.

<sup>3)</sup> C. r. 86, 968. 1878.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 504. 1875.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 29, 241. 1883.

Bemerkenswert ist ferner, dass zahlreiche von Berthelot (l. c) untersuchte Doppelsalze dieser Stoffe mit den Alkalihaloidverbindungen unter Wärmeabsorption entstehen, wenn man die Bildung auf die stabile Form bezieht. Die Meinung Berthelots, dass z. B. das Jodsilber in diesen Verbindungen in einem anderen Zustande enthalten sei, ist eine unbewiesene Hypothese.

6. **Fluorsilber.** Nach den Messungen von Guntz<sup>1)</sup> wird Fluorsilber durch Kali unter Entwicklung von 88 *K* zersetzt. Somit ist die Neutralisationswärme, da die des Kalis 161 *K* beträgt, 73 *K* und zeigt gegenüber der des Kalis fast genau denselben Unterschied, wie bei den Nitraten.

Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist + 34 *K*, die des Salzes  $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 15 *K*; die Bindungswärme der beiden Wasseratome also 49 *K*.

Petersen<sup>2)</sup> bestimmte die Neutralisationswärme des Fluorsilbers durch Zersetzen desselben mit Salzsäure, wobei sich 133 *K* entwickeln. Die Neutralisationswärme wird darnach 79 *K*, etwas höher, als sie Guntz gefunden hat.

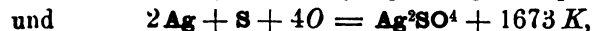
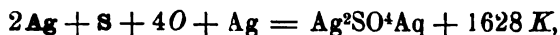
7. **Schwefelsilber.** Silbernitrat und Natriumsulfid geben 672 *K*<sup>3)</sup>; daher ist



Die Bildungswärme des Sulfids ist sehr gering und steht der des Oxyds ganz nahe; trotzdem bildet es sich ganz ausserordentlich leicht aus den Elementen und zerfällt auch in der Rotglut nicht in seine Bestandteile, im strikten Gegensatze zu dem Verhalten des Oxyds.

Berthelot<sup>4)</sup> fand für die obige Reaktion 650 *K*; für die Fällung des Nitrats mit Schwefelwasserstoff erhielt er 454 *K*, woraus die Bildungswärme des Sulfids sich gleich 10 *K* ergibt.

8. **Silbersulfat.** Durch Füllen von Silbersulfat mit Baryt erhielt J. Thomsen 168 *K*; die Neutralisationswärme des Salzes ist daher 145 *K*. Daraus folgt die Bildungswärme



da die Lösungswärme — 45 *K* beträgt.

9. **Silberthiosulfat** ist für sich unbeständig; fällt man Natriumthiosulfat mit Silbernitrat, so schwärzt sich der entstehende weisse Nieder-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 40. 1884.

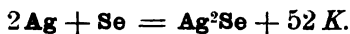
<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 389. 1889.

<sup>3)</sup> Thomsen, J. pr. Ch. 19, 6. 1879.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 188. 1875.

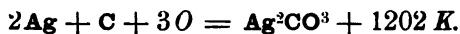
schlag fast augenblicklich und entwickelt dabei nach Fogh<sup>1)</sup> 464 *K*, indem sich Schwefelsilber und Schwefelsäure bilden:  $\text{Ag}^2\text{S}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{Ag}^2\text{S} + \text{H}^2\text{SO}^4$ . Mit einem Überschuss von Natriumthiosulfat giebt Silbernitrat (eine Mol.) 200 *K* unter Bildung des Doppelsalzes. Bei der Lösung von Chlor-, Brom- und Jodsilber in überschüssigem Natriumthiosulfat entwickelt das erste 45 *K*, das zweite giebt die Wärmetönung Null, und das dritte verbraucht 68 *K*. Die Löslichkeit nimmt in dem Masse ab, wie die Wärmetönungen, ist aber keineswegs für Jodsilber Null, wie Fogh anzunehmen scheint.

10. **Selensilber.** Fabre<sup>2)</sup> hat auf trockenem Wege erhaltenes Selen-silber mit Brom zersetzt, wobei grünes oder körniges Bromsilber mit der Bildungswärme 237 *K* entsteht, und 894 *K* frei werden. Daraus folgt die Bildungswärme



Ferner fällte er Silbernitrat mit Selenwasserstoffgas, wobei 792 *K* entwickelt wurden. Daraus ergibt sich die Bildungswärme des amorphen Selensilbers zu 22 *K*.

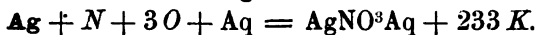
11. **Silberkarbonat.** Silbernitrat und Natriumkarbonat entwickeln bei ihrer Wechselwirkung<sup>3)</sup> 105 *K*. Die Bildungswärme des Karbonats ist daher



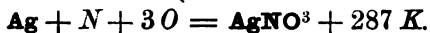
12. **Silbernitrit.** Ohne Angabe von Versuchsdaten giebt Berthelot<sup>4)</sup> die Neutralisationswärme von gefällttem Silberoxyd mit gelöster salpetriger Säure zu 33.6 *K* an. Die Lösungswärme beträgt nach demselben – 88 *K*. Somit stellt sich die Bildungswärme des festen Salzes auf 118 *K*.

13. **Silbernitrat.** Spezifische Wärme 0.1435, Atomwärme 0.244 *K*.

Die Bildungswärme dieser Verbindung in wässriger Lösung ist bereits mitgeteilt worden; sie beträgt



Die Lösungswärme ist – 54 *K* (– 57 nach Berthelot), und daher



Zur Bestimmung der Neutralisationswärme hat, wie erwähnt, Thomsen das Nitrat mit Kali zersetzt, wobei 84 *K* entwickelt wurden; die Neutralisationswärme ist daher 54 *K*. Berthelot<sup>5)</sup> hat umgekehrt Silberoxyd in Salpetersäure gelöst und dabei 52 *K* beobachtet. Bei der Fällung mit Kali<sup>6)</sup> erhielt er 87 *K*. Die älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann und Andrews weichen von diesen Zahlen stark ab.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 21, 61. 1890.

<sup>2)</sup> Thomsen, J. pr. Ch. 21, 41. 1890.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 188. 1875.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 545. 1887.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 148. 1875.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 503. 1875.

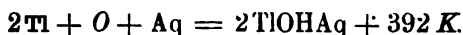
## § 22. Thallium und seine Verbindungen.

1. Thallium. Spezifische Wärme 0.0335, Atomwärme 0.068 *K*.

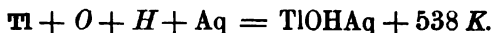
2. Thalliumoxydul. Die Kenntniss der Bildungswärme der Thalliumverbindungen beruht auf der Bestimmung der Wärmetönung beim Zersetzen von verdünnter Schwefelsäure durch das Metall, welche Thomsen<sup>1)</sup> ausgeführt hat. Dieselbe erfolgt langsam und fast ohne merkbliche Temperaturänderung, nur 4 *K* werden dabei entwickelt. Zu dieser Zahl, welche die gewöhnlichen Korrekturen bereits enthält, müssen indessen noch 15 *K* hinzugefügt werden, welche bei der Wechselwirkung von neutralem Thalliumsulfat mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäure, entsprechend der Versuchsanstellung, verbraucht werden. Es ist daher



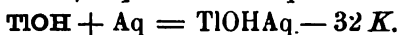
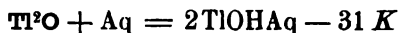
Die Neutralisationswärme des Thalliumsulfats beträgt 311 *K*, so dass für die Bildungswärme des gelösten Thalliumoxyduls erhalten wird



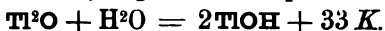
Will man die Rechnung auf das Hydroxyd beziehen, so hat man



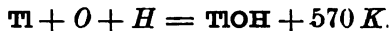
Die Lösung sowohl des Oxyduls wie des Hydrats in Wasser erfolgt im Gegensatz zu den Alkalien, mit denen dieses Oxyd sonst Ähnlichkeit hat, unter Wärmeverbrauch. Thomsen fand



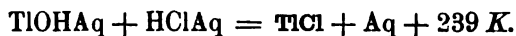
Somit ist



Die Bildungswärme beider Verbindungen im festen Zustande ist demnach



3. Thalliumchlorür. Bei der Neutralisation von Thalliumoxydul mit Salzsäure erhielt Thomsen eine Wärmeentwicklung von 230 *K*, während sich das gebildete Chlorür zum grossen Teile niederschlug. Berichtigt man diese Zahl wegen der Lösungswärme des gelöst gebliebenen Anteils, so sind 9 *K* hinzuzufügen, und es ist

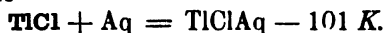


Thomsen bestimmte ferner durch eine grössere Anzahl von Versuchen die Lösungswärme des Chlorürs. Da dasselbe sehr schwer lös-

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 12, 97. 1879.

lich ist, erforderten die Bestimmungen besondere Sorgfalt. Sie wurden ausgeführt, indem erst in 12 Versuchen beide Gefässe des Mischkalorimeters (S. 86) mit Wasser, sodann in weiteren 10 Versuchen das obere Gefäss mit Wasser, das untere mit einem Gemenge von Wasser und Thalliumchlorür beschickt wurde; der Unterschied beider Mittel gab die Lösungswärme der von dem Wasser des oberen Behälters gelösten Menge Thalliumchlorür, welche auf je 450 g nur 1.77 g betrug.

Gefunden wurde



eine sehr hohe Zahl.

Die Neutralisationswärme, wenn das Chlorür in Lösung bliebe, würde 138 K betragen. Die Zahl stimmt sehr nahe mit der Neutralisationswärme des Nitrats, 137 K, wie mit der der Alkalien und Erdalkalien mit Salz- und Salpetersäure.

4. **Thallumbromür.** Durch Füllen von Thalliumsulfat mit Bromwasserstoffsäure erhielt Thomsen 238 K auf 2TiBr, nahm er statt derselben Bromkalium, so war die Wärmetönung 278 K. Aus beiden Angaben lässt sich in mehrfach ausgeführter Weise die Bildungswärme berechnen; sie ergibt sich zu 413 und 412, Mittel



Die Neutralisationswärme von Thalliumoxydul (in Lösung) mit Bromwasserstoffsäure ist um 238 K grösser, als die der Schwefelsäure, beträgt also für ein Äquivalent 275 K. Unter der Voraussetzung, dass für den gelösten Zustand die Neutralisationswärme des Bromürs gleich der des Chlorürs ist, ergibt sich die Lösungswärme des ersteren zu 138 K.

5. **Thalliumjodür.** Ganz ähnliche Versuche mit Jodwasserstoff und Jodkalium ausgeführt, gaben 324 und 356 K, woraus folgt

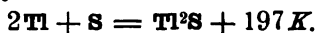
die Bildungswärme 302 K

die Neutralisationswärme 316 „

die hypothetische Lösungswärme 179 „

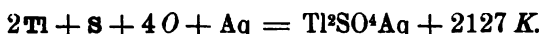
6. **Thalliumfluorür.** Petersen<sup>1)</sup> fand die Neutralisationswärme gleich 164 K, übereinstimmend mit der der Alkalifluoride. Ein Zusatz von einem weiteren Äquivalent Flusssäure ergibt eine Wärmeabsorption von - 5.8 K.

7. **Schwefelthallium.** Durch Füllen von Thalliumnitrat mit Schwefelnatrium erhielt Thomsen 337 K, woraus sich die Bildungswärme des Schwefelmetalls ergibt



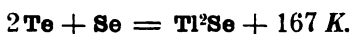
<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 387. 1889.

8. **Thallosulfat.** Für die Bildungswärme dieses Salzes sind die erforderlichen Angaben bereits oben (S. 338) gemacht worden; sie ergibt sich aus denselben



Die Lösungswärme ist von Thomsen gleich  $-83\text{ K}$  gefunden worden; für den festen Zustand wird daher die Bildungswärme  $2210\text{ K}$ . Die Neutralisationswärme ist, wie erwähnt,  $311\text{ K}$ .

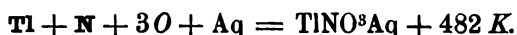
9. **Selenthallium.** Durch Zusammenschmelzen von Thallium mit Selen erhielt Fabre<sup>1)</sup> eine krystallinische Verbindung, welche bei der Zersetzung mit Brom und Wasser  $1435\text{ K}$  gab; er berechnet hieraus die Bildungswärme zu



Beim Fällen von Thalliumacetat mit Selenwasserstoffgas wurden  $412\text{ K}$  beobachtet, woraus die Bildungswärme des amorphen Selenürs sich gleich  $138\text{ K}$  ergibt.

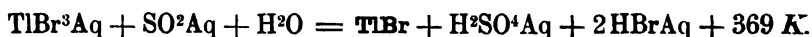
10. **Tellurthallium** ist gleichfalls von Fabre<sup>2)</sup> untersucht worden. Die Oxydation mit Brom und Wasser ergab  $1595\text{ K}$ , woraus die Bildungswärme gleich  $122\text{ K}$  folgt.

11. **Thallonitrat.** Aus der schon früher angegebenen Neutralisationswärme  $137\text{ K}$  folgt die Bildungswärme des Thalliumnitrats

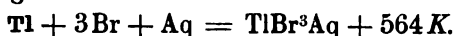


Die Lösungswärme ist  $-100\text{ K}$ , somit ist die Bildungswärme des festen Salzes  $582\text{ K}$ .

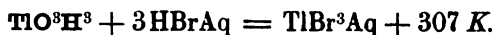
12. **Thalliums sesquioxyd.** Eine Lösung von Thalliumtribromid wurde mit wässriger schwefeliger Säure reduziert, entsprechend der Formel



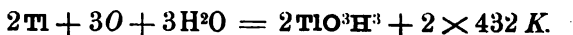
Setzt man die bekannten Bildungswärmen,  $788$ ,  $413$ ,  $1424$  und  $567\text{ K}$  ein, so folgt



Durch Fällen derselben Tribromidlösung mit Natronlauge erhielt Thomsen  $105\text{ K}$ , woraus sich die Neutralisationswärme ergibt



Unter Rücksicht auf die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure und des Wassers folgt endlich die des Sesquioxyds



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 538. 1887.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 115. 1888.

Auf gleiche Mengen Thallium bezogen ist die Bildungswärme des Sesquioxids mehr als doppelt so gross, wie die des Oxyduls, und die Oxydation des letzteren somit von starker Wärmeentwicklung begleitet.

13. **Thalliumchlorid und -bromid.** Die Bildungswärme des Thalliumbromids ist bereits mitgeteilt worden, sie beträgt 564 *K* für die wässrige Lösung. Unter der Voraussetzung, dass die Neutralisationswärme für Brom- und Chlorwasserstoffsäure gleich sind, kann man die Bildungswärme des Chlorids zu 893 *K* berechnen. Für das Jodid würde dieselbe unter der gleichen Voraussetzung 108 *K* betragen. Die Zahl ist viel kleiner, als die Bildungswärme des Jodürs, 302 *K*; auch zerfällt das Jodid, wenn man es durch Wechselzersetzung erzeugt, alsbald in Jodür und freies Jod.

### § 23. Blei und seine Verbindungen.

1. **Blei.** Spezifische Wärme 0.0314, Atomwärme 0.065 *K*. Die Schmelzwärme fand Person zu 11.2 *K*.

2. **Bleioxyd.** Spezifische Wärme 0.0512, Atomwärme 0.114 *K*.

Der wohlbekannte „Bleibaum“-Versuch, Fällung einer etwas angesäuerten Bleiacetatlösung mit Zink, ist das einzige thermochemische Experiment, welches zur Ermittlung der Bildungswärme der Bleiverbindungen gedient hat. Von Favre und Silbermann, Andrews und Thomsen sind Bestimmungen bekannt; dieselben ergaben in unseren Einheiten 312, 377 und 350 *K*; wir wenden den Wert von Thomsen<sup>1)</sup>, 350 *K*, an, um welchen die Bildungswärme des Zinkacetats die des Bleiacetats übertrifft. Die Neutralisationswärmen mit Essigsäure sind von Thomsen für Zinkhydroxyd 180, für wasserfreies Bleioxyd 155 *K* gefunden worden; da die Bildungswärme des ersteren 827 *K* beträgt, so bleibt für die des Bleioxyds



Aus mehreren Versuchen von Favre und Silbermann, bei denen einerseits Bleisalze durch Kalilauge unter Abscheidung von Hydroxyd zersetzt, andererseits dieselben Salze aus wasserfreiem Oxyd und freien Säuren gebildet wurden, geht hervor, dass die Neutralisationswärme für beide Verbindungen dieselbe ist, dass also die Umwandlung von Oxyd in Hydroxyd und umgekehrt keine merkliche Wärmetönung hervorruft.

3. **Bleichlorid.** Spezifische Wärme 0.0664, Atomwärme 0.185 *K*.

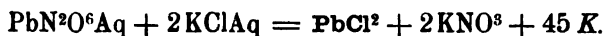
Nachdem von Andrews und Favre und Silbermann die Neutralisationswärme mehrere Bleisalze, unter ihnen auch des Chlorids, bestimmt

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 12, 85. 1875.

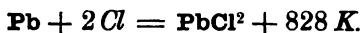
worden waren, hat Thomsen die Bildungswärme der Bleihaloidverbindungen durch Doppelzersetzung des Nitrats mit Chlor-, Brom- und Jodkalium bestimmt. Die ersteren Versuche gaben



Der Stern bei dem Zeichen  $\text{PbCl}^2$  soll darauf hinweisen, dass das Bleichlorid nicht völlig niedergeschlagen ist. Der in der vorhandenen Wassermenge lösliche Anteil hat eine Lösungswärme von 31 *K*, so dass bei vollständiger Fällung sich 45 *K* entwickelt haben würden; wir haben demnach



Die Bildungswärme des Bleinitrats ist (s. w. u.) 979 *K*; die der übrigen Verbindungen ist bekannt, und somit folgt



Die Lösungswärme des Chlorbleis ist schwierig zu bestimmen, da der Stoff sehr wenig löslich ist. Thomsen<sup>1)</sup> hat durch sorgfältige und zahlreiche Versuche sie auf  $-68\text{ K}$  festgestellt, während Berthelot<sup>2)</sup> sie früher zu  $-40\text{ K}$  angegeben hatte.

Die Lösungswärme ist sehr gross, wie denn im allgemeinen die weniger leicht löslichen Stoffe grössere negative Lösungswärmen zeigen, als leichter lösliche. Wenn die Neutralisationswärme von Chlorblei für den gelösten Zustand berechnet wird, so erscheint sie um  $68 - 45 = 23\text{ K}$  kleiner, als die des Bleinitrats, da nach Abzug der Lösungswärme des Bleichlorids die Wärmetönung bei der Wechselwirkung von Bleinitrat und Chlorkalium  $-23\text{ K}$  betragen müsste, und Salz- wie Salpetersäure mit Kali gleiche Neutralisationswärmen zeigen. Ich kann nicht umhin, dieses Ergebnis für sehr unwahrscheinlich zu halten, und glaube, dass Thomsen die Lösungswärme des Chlorbleis zu hoch gefunden hat, und dass Berthelots Zahl oder eine etwas grössere,  $-45\text{ K}$ , sich mehr der Wahrheit nähern wird.

André<sup>3)</sup> hat einige Oxychloride des Bleis auf ihre Bildungswärme aus Bleioxyd und Chlorblei untersucht, indem er sie mit Salzsäure, die mit Bleioxyd gesättigt war, behandelte. Bleioxyd giebt unter diesen Umständen 246 *K*.

|                             | Reaktionswärme | Bildungswärme |
|-----------------------------|----------------|---------------|
| $\text{PbCl}^2.\text{PbO}$  | 181 <i>K</i>   | 65 <i>K</i>   |
| $\text{PbCl}^2.2\text{PbO}$ | 400 „          | 92 „          |
| $\text{PbCl}^2.3\text{PbO}$ | 632 „          | 106 „         |

<sup>1)</sup> Th. U. III, 331.

<sup>2)</sup> C. r. 77, 26. 1878.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 115. 1881.



Die Bildungswärme bezieht sich auf Bleichlorid und Bleioxyd als Bestandteile.

4. **Bleibromid.** Spezifische Wärme 0.0533, Atomwärme 0.196 *K*.

Bei der Fällung des Bromkaliums mit Bleinitrat werden nach Thomsen<sup>1)</sup> 50 *K* frei; wegen der Löslichkeit des Brombleis muss diese Zahl noch um 30 *K* korrigiert werden, um der völligen Fällung zu entsprechen



Die Bildungswärme des Brombleis ist daher



Für die Lösungswärme fand Thomsen — 100 *K*, wodurch die Neutralisationswärme von Bleioxyd mit Bromwasserstoff sich auf 158 *K* stellt, um 20 *K* kleiner, als die der Salpetersäure und nahe gleich der der Salzsäure. Hier liegt gleichfalls die Vermutung nahe, dass die Lösungswärme zu gross bestimmt wurde.

Einige Oxybromide des Bleis sind von André (l. c.) in gleicher Weise wie die Oxychloride untersucht worden. Bleioxyd und mit Bromblei gesättigte Bromwasserstoffsäure geben 280 *K*.

|                                   | Reaktionswärme | Bildungswärme |
|-----------------------------------|----------------|---------------|
| $\text{PbBr}^2 \cdot \text{Pb}$   | 240 <i>K</i>   | 40 <i>K</i>   |
| $\text{PbBr}^2 \cdot 2\text{PbO}$ | 500 „          | 60 „          |
| $\text{PbBr}^2 \cdot 3\text{PbO}$ | 756 „          | 84 „          |

Die Bildung der Oxybromide aus Bleioxyd und -bromid erfolgt unter geringerer Wärmeentwicklung, als die der entsprechenden Chlorverbindungen.

5. **Bleijodid.** Spezifische Wärme 0.0427, Atomwärme 0.197 *K*.

Durch Fällen von Bleinitrat mit Jodkalium fand Thomsen



Die Zahl gilt nicht genau, weil eine Spur Jodblei gelöst bleibt, doch konnte, da die Lösungswärme unbekannt ist, keine Korrektion angebracht werden. Nimmt man die Neutralisationswärme für den gelösten Zustand gleich der der Chlor- und Bromwasserstoffsäure an, so würde die Lösungswärme etwa — 160 *K* betragen, setzt man sie der der Salpetersäure gleich, so wären es — 138 *K*. In jedem Falle löst sich das Jodblei in Wasser unter sehr starker Wärmeabsorption. Die Bildungswärme beträgt 398 *K*.

Auf einige Messungen Berthelots<sup>2)</sup> über Doppelsalze von Jodblei und Jodkalium soll nur verwiesen werden; dieselben entstehen aus den

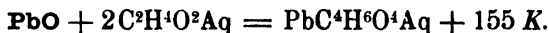
<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 12, 90. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 29, 289. 1883.

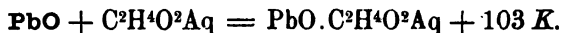
Komponenten unter sehr geringer (positiver oder negativer) Wärmetönung.

6. **Bleifluorid.** Bleinitrat giebt mit Fluorkalium nach Guntz<sup>1)</sup> eine Wärmeentwicklung von 22 *K*, woraus die Neutralisationswärme 247 *K* sich ergibt. Die Zahl, obwohl sie sich auch auf unlösliches Stoff bezieht, ist viel kleiner, als die für die Brom- und Jodverbindung.

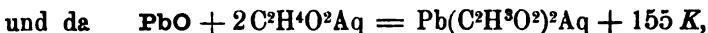
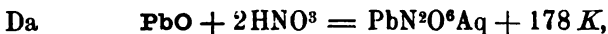
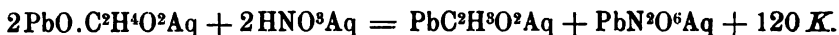
7. **Bleiacetat.** Obwohl diese Verbindung in das folgende Kapitel gehört, soll sie doch hier abgehandelt werden, weil sie bei mehreren Versuchen eine wichtige Rolle spielt. Ihre Neutralisationswärme ist von Andrews, Favre und Silbermann und Thomsen<sup>2)</sup> bestimmt worden. Der letztere fand für wasserfreies Oxyd



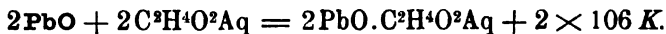
Die Neutralisationswärme des basischen Acetats bestimmte derselbe durch teilweises Neutralisieren des normalen Salzes mit Kali. Dabei wurden für  $\frac{1}{2}\text{KOH}$  43, für  $\text{KOH}$  82 *K* beobachtet; im zweiten Falle entstand das basische Salz  $\text{PbO.PbC}^4\text{H}^6\text{O}^4$  oder  $\text{PbO.C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ . Da die Neutralisationswärme des essigsauren Kalis 134 *K* beträgt, so folgt aus



Wie man sieht, entwickelt das Bleioxyd mit dem ersten halben Äquivalent Essigsäure etwa  $\frac{2}{3}$  der gesamten Neutralisationswärme; für die Bildung des neutralen Acetats aus dem basischen durch Essigsäure würden nur 52 *K* frei werden. Thomsen hat dies Ergebnis kontrolliert, indem er basisches Acetat mit Salpetersäure neutralisierte. Es wurden dabei 60 *K* für ein Äquivalent Salpetersäure entwickelt:



so folgt



während oben für denselben Vorgang 103 *K* gefunden wurde.

8. **Schwefelblei.** Spezifische Wärme 0.0509, Atomwärme 0.122 *K*.

Berthelot<sup>3)</sup> fand für die Fällung von Bleinitrat mit Schwefelwasserstoff 113 *K*.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 41. 1884.

<sup>2)</sup> Pogg. 143, 508. 1871.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 187. 1875.

Die Bildungswärme wird darnach



Die Entstehung des Schwefelbleis aus Schwefelnatrium und Bleinitrat<sup>1)</sup> erfolgt unter Entwicklung von 310 K. In bekannter Weise berechnet sich daraus die Bildungswärme desselben



Beide Zahlen stimmen völlig überein.

9. Bleithiosulfat ist von Fogh<sup>2)</sup> untersucht worden. Bleiacetat und Natriumthiosulfat geben gefälltes Bleithiosulfat unter Entwicklung von 58 K, welches sich in einem grossen Überschuss von Natriumthiosulfat mit  $-4 \text{ K}$  auflöst.

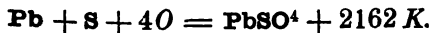
Aus den gemengten Lösungen schlägt Alkohol ein Doppelsalz  $\text{PbS}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$  nieder, welches sich in Natriumthiosulfat mit  $-312 \text{ K}$  auflöst

10. Bleisulfat. Spezifische Wärme 0.0827, Atomwärme 0.251 K.

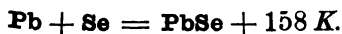
Thomsen zersetzte Bleinitrat und -acetat durch Schwefelsäure und erhielt 54 und 77 K. Die Neutralisationswärme des Bleisulfats folgt daraus zu 232 und 231 K. Ferner fällte er Bleinitrat mit Natriumsulfat und erhielt 17 K; die Neutralisationswärme folgt hieraus zu 238 K; Thomsen nimmt das Mittel, 234 K, an, so dass



Die Bildungswärme folgt hieraus



11. Selenblei. Durch Zusammenschmelzen von Blei und Selen erhielt Fabre<sup>3)</sup> krystallinisches  $\text{PbSe}$ , welches bei der Oxydation mit Brom und Wasser 921 K gab; es scheidet sich dabei Bleiselenat in fester Gestalt ab. Die Bildungswärme wird, wenn die Neutralisationswärme des Selenats gleich 197 K gesetzt wird,



Gefälltes Selenid aus Bleiacetat und Selenwasserstoffgas ergab die Bildungswärme 121 K.

12. Tellurblei. Fabre<sup>4)</sup> oxydierte die auf trockenem Wege hergestellte krystallinische Verbindung  $\text{PbTe}$  mit Bromwasser und erhielt dabei 105 K. Die Bildungswärme ist 114 K.

13. Bleinitrat. Spezifische Wärme 0.110, Atomwärme 0.364 K.

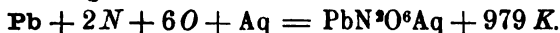
<sup>1)</sup> Thomsen, Th. U. III, 451.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 540. 1887.

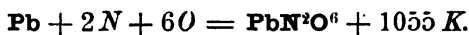
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 21, 43. 1890.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 14, 119. 1888.

Thomsen<sup>1)</sup> fand die Neutralisationswärme des Bleinitrats in Bezug auf wasserfreies Oxyd 178 K; die Bildungswärme des letzteren ist 503 K, und somit die des gelösten Nitrats



Die Lösungswärme ist von demselben zu — 76 K bestimmt worden; für die Bildungswärme des festen Salzes folgt daher



Die älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann und Andrews sollen übergangen werden.

Wenn eine Lösung von normalem Bleinitrat mit der Hälfte ihres Äquivalents Kali versetzt wird, so fällt ein basisches Nitrat,  $\text{PbO.HNO}^3$ , nieder, und Kaliumnitrat bleibt in Lösung. Thomsen beobachtete für diesen Vorgang 127 K. Mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme des Kalis und des Bleioxyds, 138 und 178 K, folgt für die Neutralisationswärme des basischen Nitrats



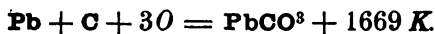
Es wird also fast dieselbe Wärmemenge entwickelt, wenn Bleioxyd mit einem oder mit zwei Atomen Salpetersäure sich verbindet, wobei freilich im ersten Falle ein fester, im zweiten ein gelöster Körper entsteht.

Ferner untersuchte Thomsen die Einwirkung eines Überschusses von Kali, so dass das Bleioxyd in Lösung blieb. Es wurden dabei 83 K erhalten.

Der Unterschied beider Neutralisationswärmen beträgt 275 — 178 = 97 K; da indessen nur 83 K beobachtet wurden, so folgt, dass die Lösung des Bleioxyds in überschüssigem Kali unter Wärmeabsorption, — 14 K, stattfindet.

14. **Bleikarbonat.** Spezifische Wärme 0.791, Atomwärme 0.211 K.

Durch Füllen von Bleinitrat mit Natriumkarbonat erhielt Thomsen eine Wärmeentwicklung von 61 K, woraus die Bildungswärme des Karbonats folgt



Für die Neutralisationswärme ergibt sich 167 K für gelöste, 226 K für gasförmige Kohlensäure.

## § 24. Wismut und seine Verbindungen.

1. **Wismut.** Spezifische Wärme 0.0308, Atomwärme 0.0640 K. Die Schmelzwärme beträgt in unseren Einheiten 26.3 K.

<sup>1)</sup> Pogg. 143, 508. 1871.

2. **Wismutchlorür.** Gepulvertes Wismut entzündet sich im Chlor nur unsicher; durch die Gegenwart einer Spur Antimon erlangt man dagegen eine regelmässige Reaktion. Thomsen<sup>1)</sup> bestimmte auf diese Weise die Bildungswärme des Wismutchlorürs

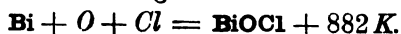


welche sehr nahe gleich der des Antimons ist.

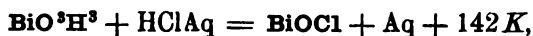
3. **Wismutoxychlorid.** Das Chlorür zersetzt sich mit Wasser genau nach der Gleichung  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOCl} + 2 \text{HCl}$ . Die entsprechende Wärmetönung ist nach Thomsen (l. cit.)



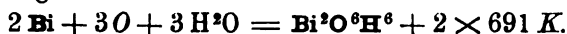
woraus in bekannter Weise folgt



4. **Wismutoxyd.** Spezifische Wärme 0.0605, Atomwärme 0.283 K. Durch Behandlung des gefällten Hydroxyds mit Salzsäure wurde von Thomsen das Oxychlorid BiOCl erzeugt



woraus sich ergibt



Für die Oxydationswärme des Wismuts existiert ausserdem eine ältere Bestimmung von Woods<sup>2)</sup>, nach welcher sie 95.5 cal. pro Gramm beträgt. Für Bi = 208 würde das 199 K ausmachen, was mit der obigen Zahl nicht zu vereinigen ist.

## § 25. Vanadium und seine Verbindungen.

Die einzige thermochemische Untersuchung an Vanadiumverbindungen ist von Petersen<sup>3)</sup> ausgeführt worden und bezieht sich auf das Trifluorid, dessen Lösung mit Natron stufenweise zersetzt wurde. Die Neutralisationswärme, bezogen auf  $\text{V}^3(\text{OH})^3$ , ergab sich daraus für die einzelnen Äquivalente Flusssäure zu 97 K, 85 K und 80 K, Summa 262 K. Überschüssiger Fluorwasserstoff bringt eine sehr geringe Wärmeentwicklung hervor.

## § 26. Zinn und seine Verbindungen.

1. **Zinn.** Spezifische Wärme 0.0562, Atomwärme 0.066 K. Schmelzwärme 15.9 K.

Die spezifische Wärme des Zinns oberhalb des Schmelzpunktes ist von Pionchon<sup>4)</sup> in weitem Umfange untersucht worden. Die von der

<sup>1)</sup> Th. U. II, 335.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (4) 3, 43. 1852.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 409. 1889.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 94. 1887.

Temperatur  $t^{\circ}$  bis  $0^{\circ}$  von einem Gramm Metall ist nach demselben  $Q = 14.375 + 0.0613 t - 0.0010474 t^2 + 0.0001034 t^3$ .

2. Zinnoxidul. Despretz<sup>1)</sup>, Dulong<sup>2)</sup> sowie Andrews<sup>3)</sup> haben Zinn in Sauerstoff verbrannt. Der erstere fand etwa 5300 cal. für 1 g Sauerstoff, der zweite 6510 cal. für 1 l Sauerstoff, der dritte 4230 cal. für 1 g Sauerstoff. In unseren Einheiten macht das 1700, 1457 und 1356 K.

Dulong und Andrews haben ferner Zinnoxidul in Sauerstoff verbrannt und 671, resp. 696 K gefunden; für die Bildungswärme des Zinnoxiduls folgt daraus 786 und 660 K.

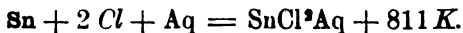
Woods<sup>4)</sup> giebt für die letzte Reaktion Zahlen, die auf 703 K führen.

Wie man sieht, gehen die Ergebnisse der älteren Versuche weit auseinander. Von neueren Autoren hat sich Thomsen<sup>5)</sup> mit der Bildungswärme der Zinnverbindungen beschäftigt, doch sind seine Versuche mit jenen nicht vergleichbar, da sie sich nicht auf die wasserfreien Oxyde beziehen.

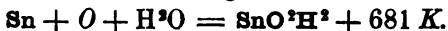
Thomsen fällte Zinnchlorür mit Zink. Die Messungen gaben keine scharfen Resultate, so dass er die Zahl der Versuche sehr vermehren musste. Acht einzelne Bestimmungen, die zwischen 289 und 335 schwanken, gaben den Mittelwert 317 K



Da die Bildungswärme des Chlorzinks 1128 K beträgt, so folgt die des Zinnchlorürs

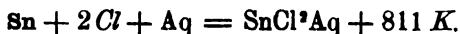


Beim Zersetzen einer Lösung von Zinnchlorür mit Natron werden 247 K frei; die Neutralisationswärme des Natrons ist 275 K, so dass für die Neutralisation des Zinnoxiduls 28 K bleiben. Dadurch erhält man mit Rücksicht auf die Bildungswärme von Salzsäure und Wasser



Da die Hydratation des Zinnoxiduls voraussichtlich keine Wärmetönung von Belang mit sich bringt, so sieht man, dass von den älteren Zahlen für die Bildung des Oxyduls vermutlich die von Andrews der Wahrheit am nächsten kommt.

3. Zinnchlorür. Aus den Messungen von Thomsen ergibt sich, wie mitgeteilt,



<sup>1)</sup> A. ch. ph. 37, 180. 1828.

<sup>2)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>3)</sup> Pogg. 75, 46. 1848.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (4) 4, 378. 1852.

<sup>5)</sup> Th. U. III, 326.

Die Lösungswärme fand Thomsen gleich  $+3\text{ K}$ , so dass die Bildungswärme des festen Salzes  $808\text{ K}$  beträgt.

Das Salz  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  löst sich mit  $-54\text{ K}$  in Wasser.

4. Zinnchlorid. Die spezifische Wärme des Dampfes beträgt  $0.0939$ , die Atomwärme  $0.244\text{ K}$ . Für den flüssigen Zustand ist die letztere  $0.382\text{ K}$ .

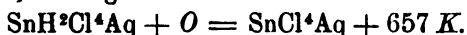
Der Übergang des Zinnchlorürs in Chlorid erfolgt in salzsaurer Lösung mit grosser Energie, so dass das Chlorür als kräftiges Reduktionsmittel vielfache Anwendung, auch zu thermochemischen Reaktionen, gefunden hat. Die Wärme der Oxydation, resp. Chlorierung des Zinnchlorürs, ist somit eine wichtige Konstante.

Der nächste Weg zu ihrer Bestimmung wäre die unmittelbare Einwirkung von Chlor, doch lässt sich derselbe nicht mit Sicherheit benutzen, da unter Gelbfärbung der Lösung Nebenreaktionen von unaufgeklärter Natur auftreten.

Zweckmässiger ist die Anwendung der unterchlorigen Säure, dieselbe wird leicht und vollständig reduziert und giebt



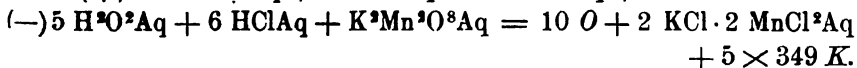
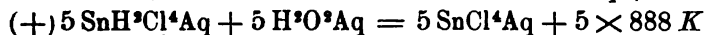
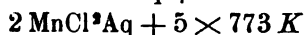
Da die unterchlorige Säure unter Entwicklung von  $94\text{ K}$  ihr Sauerstoffatom verliert, so folgt



Zweitens oxydierte Thomsen Zinnchlorür mit Jodsäure. Es fand sich  $3\text{SnH}^2\text{Cl}^4\text{Aq} + \text{HJO}^3\text{Aq} = 3\text{SnCl}^4\text{Aq} + \text{HJAq} + 1555\text{ K}$ .

Der Zerfall von Jodsäure in Jodwasserstoff und Sauerstoff erfordert  $426\text{ K}$ ; somit ist die Oxydationswärme des Zinnchlorürs  $1981 = 3 \times 660\text{ K}$ .

Endlich hat Thomsen eine dritte Methode von eigentümlicher Beschaffenheit benutzt. Indem er Zinnchlorür einmal mit Kaliumpermanganat, sodann mit Wasserstoffhyperoxyd oxydierte, und sodann Kaliumpermanganat durch Wasserstoffhyperoxyd reduzierte, konnte er die Bildungswärmen der beiden letzten Verbindungen vollständig eliminieren und erhielt die Oxydationswärme des Zinnchlorürs ohne Benutzung irgend einer Konstanten. Man übersieht das leicht aus den folgenden Gleichungen:



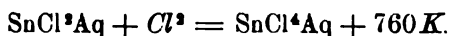
Addiert man nach Multiplikation mit dem vorgesetzten Zeichen, so folgt  
 $10 \text{SnH}^2\text{Cl}^4\text{Aq} + 10 \text{O} = 10 \text{SnCl}^4\text{Aq} + 10 \times 656 \text{ K}.$

Diese eigentümliche Elimination, welche in der Thermochemie isoliert dasteht, rührt von der Eigenschaft des Wasserstoffhyperoxyds her, je nach Umständen als Oxydations- und als Reduktionsmittel zu wirken.

Die drei Resultate sind 657, 660 und 656 K, sie weichen wenig vom Mittel, 658 K, ab, und dieses ist mit grosser Sicherheit als Oxydationswärme des Zinnchlorürs zu betrachten

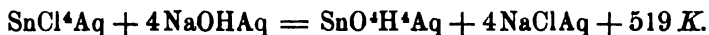


Wirkt das Zinnchlorür nicht Sauerstoff sondern Chlor entziehend, so ist



Berthelot<sup>1)</sup> hat bei der direkten Einwirkung von Chlor auf Zinnchlorür in salzsaurer Lösung 786 K erhalten, doch meint Thomsen, dass er die Wärmekapazität seiner Lösungen zu hoch geschätzt habe.

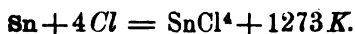
Die wässerige Lösung des Zinnchlorids ist wesentlich als ein Gemenge von Zinnsäure und Salzsäure zu betrachten, da sie mit Natron fast dieselbe Wärmetönung giebt, wie freie Salzsäure. Thomsen<sup>2)</sup> fand



Freie Salzsäure giebt mit vier Natron 550 K; für die Verbindung von Zinnsäure und Salzsäure, wie sie in der Lösung existiert, bleiben somit nur 31 K.

Bei der Einwirkung von 8NaOH werden 614 K entwickelt, um 95 K mehr, als bei 4NaOH; die letztere Zahl drückt die Neutralisationswärme der Zinnsäure mit vier Äquivalenten Natron aus.

Die Bildungswärme der wässerigen Zinnchloridlösung folgt aus den oben gegebenen Daten zu 1572 K. Die Lösungswärme des Chlorids ist sehr gross, weil dasselbe vom Wasser zersetzt wird, sie beträgt 299 K; die Bildungswärme ist daher



Das Ergebnis stimmt merkwürdig genau mit den direkten Versuchen von Andrews<sup>3)</sup> über die Bildung von Zinnchlorid aus Chlor und Zinn, welche 1270 K ergeben haben.

Das Zinnchlorid krystallisiert mit Chlorkalium als Doppelsalz  $\text{K}^2\text{SnCl}^6$ , analog dem Kaliumplatinchlorid, und es hat ein Interesse, die Bildungswärme dieses Mittelgliedes zwischen den gewöhnlichen Doppel-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 329. 1875.

<sup>2)</sup> Pogg. 130, 205. 1870.

<sup>3)</sup> Pogg. 75, 247. 1848.



salzen und den Salzen der metallhaltigen Haloidwasserstoffsäuren kennen zu lernen. Chlorkalium und Zinkchlorid in wässriger Lösung wirken nicht merklich aufeinander; es findet nur eine sehr kleine Wärmebindung, — 2,5 *K*, statt. Die Lösungswärme des Doppelsalzes ist — 34 *K*; da die des Chlorkaliums — 44 und die des Zinnchlorids + 299 *K* ist, so würde die Verbindung von Chlorkalium und Zinnchlorid, wenn sie zwischen den ungelösten Stoffen erfolgte, 241 *K* entwickeln. Das Salz existiert daher nur in fester Form, in der Lösung ist es in Salzsäure, Zinnsäure und Chlorkalium zersetzt.

5. Zinnsäure. Durch Zersetzung von Zinnchlorid mit Eis erhielt L. Vignon<sup>1)</sup> eine klare Lösung von Zinnsäure und Salzsäure. Die so erhaltene Zinnsäurelösung ergab mit vier Äquivalenten Kali verschiedene Neutralisationswärmen je nach der vorhergegangenen Behandlung

|                                                                     |              |
|---------------------------------------------------------------------|--------------|
| Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur                       | 327 <i>K</i> |
| „ 17-tägigem „ „ „                                                  | 313 „        |
| „ 30- „ „ „ „                                                       | 296 „        |
| Vier Stunden auf 150° erhitzt                                       | 257 „        |
| Vier Stunden nach dem Neutralisieren der Salzsäure auf 150° erhitzt | 213 „        |

Wird die gefällte Zinnsäure mit Wasser allein erhitzt, so geht sie bald in eine Form über, welche mit Kalilösung überhaupt nicht reagiert.

Metazinnsäure giebt je nach der Behandlung mit Kali 115 bis 53 *K*; nach dem Erhitzen wird sie von Kali gar nicht angegriffen.

## § 27. Titan und seine Verbindungen.

Die einzige Titanverbindung, welche bisher kalorimetrisch untersucht wurde, ist das Titanchlorid. Thomsen<sup>2)</sup> zersetzte dasselbe mit Wasser, wobei er erhielt



Auf Zusatz von 4NaOHAq wurden 477 *K* entwickelt. Da Salzsäure allein 550 *K* gegeben hätte, so folgt für die Wechselwirkung zwischen Titansäure und Salzsäure eine Wärmeentwicklung von 73 *K*, welche eine teilweise Verbindung derselben in wässriger Lösung anzeigt.

Die Neutralisationswärme der Titansäure konnte nicht bestimmt werden, da diese sich nicht im verdünnten Natron löst.

Ein Zusatz von Flusssäure zu der Lösung des Titanchlorids gab eine erhebliche Wärmewirkung, 309 *K* für 4HFl.

<sup>1)</sup> C. r. 106, 1049. 1889.

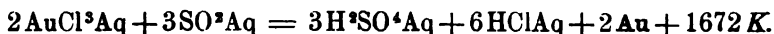
<sup>2)</sup> Pogg. 139, 211. 1879.

## § 28. Gold und seine Verbindungen.

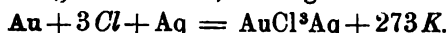
1. Gold. Spezifische Wärme 0.0324, Atomwärme 0.064 K.

Wenn das Gold aus den wässerigen Lösungen seiner Verbindungen niedergeschlagen wird, so erscheint es in mehreren Modifikationen<sup>1)</sup>, die nicht nur verschiedenes Aussehen, sondern auch verschiedene Energie besitzen. Am meisten dem Zustande des kompakten Goldes nähert sich das, welches aus dem Chlorid mit schwefliger Säure niedergeschlagen ist; es erscheint als eine sich zusammenballende gelbe Masse. Aus der Bromidlösung fällt es durch schweflige Säure als feines, braunes Pulver, welches seine Pulvergestalt auch beim Trocknen beibehält; seine Energie ist, wie unten gezeigt werden wird, um 32 K grösser, als die der ersten Modifikation. Aus dem Chlorür, Bromür und Jodür endlich wird es als feines Pulver von vollkommenem Metallglanz erhalten, dessen Energie die der ersten Modifikation um 47 K übertrifft. Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf die erste Modifikation.

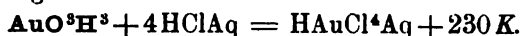
2. Goldhydroxyd. Unsere Kenntnisse über die Bildungswärmen der Goldverbindungen verdanken wir ausschliesslich einer ausgedehnten Arbeit von Thomsen<sup>2)</sup>. Eine Lösung von Goldchlorid wurde mit schwefliger Säure reduziert



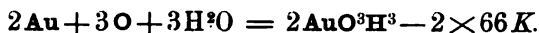
Setzt man die Bildungswärmen ein, so folgt



Bei der Wechselwirkung von Goldchlorid und Chlorwasserstoffsäure bildet sich Chlorgoldwasserstoffsäure,  $\text{HAuCl}^4$ , unter Entwicklung von 45 K. Wird andererseits Goldhydroxyd in Salzsäure aufgelöst, so ist die Wärmetönung

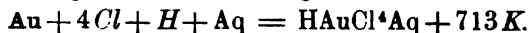


Hieraus lässt sich die Bildungswärme des Hydroxyds berechnen; sie beträgt



Dieselbe ist negativ, Sauerstoff und Gold würden bei ihrer unmittelbaren Verbindung Wärme verbrauchen.

3. Goldchlorid. Die Bildungswärme dieser Verbindung ist eben mitgeteilt worden; sie beträgt 273 K für die wässrige Lösung. Da bei der Einwirkung von Salzsäure auf dieselbe weitere 47 K frei werden, so folgt die Bildungswärme der Chlorgoldwasserstoffsäure



<sup>1)</sup> Thomsen, J. pr. Ch. (2) 13, 356. 1876.

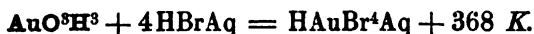
<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 13, 348. 1876.

Die Lösungswärme des Goldchlorids ist 45 *K*, somit die Bildungswärme des festen Körpers

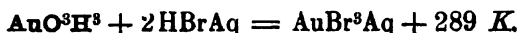


Die Lösungswärme des Salzes  $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist gleich  $-17 \text{ K}$ , die der festen Chlorgoldwasserstoffsäure  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gleich  $-58 \text{ K}$  gefunden worden.

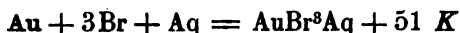
4. Goldbromid. Durch Auflösen von Goldhydroxyd in Bromwasserstoffsäure wurde Bromgoldwasserstoffsäure,  $\text{HAuBr}_4$ , erzeugt



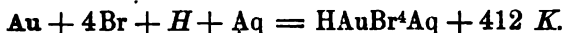
Da Goldbromid mit Bromwasserstoffsäure 77 *K* entwickelt, so würde die Umwandlung des Hydroxyds in das Bromid 289 *K* geben



Daraus folgt die Bildungswärme des Bromids



und die der Bromgoldwasserstoffsäure



Thomsen reduzierte ferner die Bromgoldwasserstoffsäure mit schwefliger Säure und fand dabei 618 *K*. Berechnet man daraus die Bildungswärme, so kommt 446 statt 412 *K*, wie oben gefunden. Thomsen schreibt den Unterschied dem Umstande zu, dass in beiden Fällen das Gold in verschiedenen Modifikationen ausgeschieden werde, und unterstützt diese Anschauung durch den Nachweis, dass in der Bestimmung der Wärmetönung zwischen Goldhydroxyd und Bromwasserstoff kein Fehler enthalten sei, indem er nach einer indirekten Methode den Unterschied der Reaktionswärmen der Chlor- und Bromverbindungen mass und ihn übereinstimmend mit dem direkten Resultat fand. Es gab nämlich die Einwirkung von 3 Bromwasserstoff auf Goldchlorid 152 *K*, die von 3 Chlorwasserstoff auf Goldbromid 43 *K*. Der Unterschied beider Zahlen muss gleich dem Unterschied der Neutralisationswärmen sein; diese betragen 185 und 289 *K*, und wir haben einerseits 109 *K*, andererseits 104 *K*, also eine genügende Übereinstimmung. Weiteren Versuchen wurde die Chlor- und Bromgoldwasserstoffsäure zu Grunde gelegt; sie ergaben 138 *K* für die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Chlorgoldwasserstoffsäure und  $-5 \text{ K}$  für die umgekehrte Reaktion; der Unterschied ist 143 *K*. Die Bildungswärmen der Goldverbindungen aus Goldhydroxyd und Halogenwasserstoff sind 230 und 368 *K*, ihr Unterschied 138 *K* statt 143 *K*, also wiederum eine ziemliche Übereinstimmung.

Die Neutralisationswärmen der Bromverbindungen des Goldes sind erheblich grösser, als die der Chlorverbindungen, obwohl die Stoffe gelöst bleiben. Ein ähnliches Verhalten hat sich schon beim Kadmium gezeigt.

Die Lösungswärme des Goldbromids ist  $-38\text{ K}$ , somit seine Bildungswärme im festen Zustande  $88\text{ K}$ .

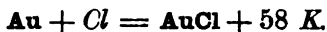
5. **Goldchlorür.** Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Goldchlorür zerfällt dieses in Goldchlorid und metallisches Gold. Thomsen fand



woraus



Indessen scheidet sich das Gold hier in einer Form aus, die, wie gleich gezeigt werden soll,  $47\text{ K}$  mehr Energie besitzt, als die durch schweflige Säure aus dem Chlorid rezudierte; es müssen daher  $\frac{2}{3}$  dieses Wertes abgezogen werden, wenn man die Bildungswärme des Chlorürs auf die als normal angenommene Modifikation beziehen will, da von den drei Atomen Gold sich nur zwei metallisch ausscheiden. Es ist daher

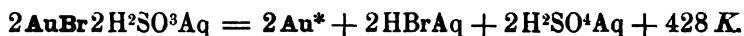


6. **Goldbromür.** Eine ähnliche Reaktion wie bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Goldchlorür findet auch, und zwar weit leichter, zwischen Goldbromür und Bromwasserstoff statt. Die thermische Messung ergab

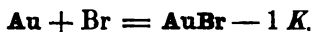


Die Bildungswärme des Bromürs für die Modifikation, in welcher das Gold sich ausscheidet, ist  $30 - \frac{2}{3}x$ , wenn  $x$  der Energieunterschied zwischen der hier auftretenden Modifikation und der normalen des Goldes ist.

Bei der Zerlegung des Bromürs durch schweflige Säure wird das Gold in ähnlicher Form erhalten. Thomsen beobachtete



Die Bildungswärme ergibt sich hieraus gleich  $46 - x$ , wo  $x$  dieselbe Bedeutung hat. Da also  $46 - x = 30 - \frac{2}{3}x$ , so folgt  $x = 48\text{ K}$ , und die Bildungswärme des Goldbromürs ist



7. **Goldjodür.** Durch die Wechselwirkung von Goldchlorid und Jodkalium entsteht Chlorkalium, Goldjodür und freies Jod

<sup>1)</sup> Der Stern weist auf die abweichende Modifikation des Goldes hin.



Die Bildungswärme des Jodürs folgt hieraus



Dieser Wert ist abhängig von der Verschiedenheit der Energie des metallischen Goldes und bezieht sich auf den Zustand, in welchem es aus dem Chlorid durch schweflige Säure reduziert wird. Aus dem Jodür wird es durch schweflige Säure nicht in derselben Form erhalten, sondern wie aus allen seinen Monoverbindungen als metallglänzendes feines Pulver. Thomsen erhielt dabei eine Wärmeentwicklung von 234 K, woraus die Bildungswärme — 89 K folgt; der Unterschied von 45 K, welcher dem Übergange der einen Modifikation des Goldes in die andere entspricht, ist nahe gleich der an dem Bromür auf ganz anderem Wege gefundenen Zahl 48 K.

## § 29. Platin und seine Verbindungen.

1. **Platin.** Spezifische Wärme 0.0325, Atomwärme 0.063 K. Pouillet<sup>1)</sup> giebt für die spezifische Wärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur  $0.03237 + 0.000020t$ . Nach Byström<sup>2)</sup> wächst sie zwischen 0° und 300° von 0.03239 bis 0.03475.

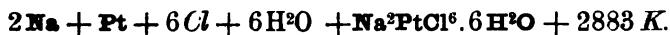
Die totale von 17° bis zur Schmelzung erforderliche Wärmemenge ist von Violle<sup>3)</sup> zu 101.85 cal. pro Gramm, die Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur von 27.18 cal bestimmt worden. Die Abhängigkeit der totalen Wärme von der Temperatur wird durch die Formel  $0.0317t + 0.000006t^2$  dargestellt. In unseren Einheiten sind die Werte 198 und 52.9 K.

2. **Chlorplatinwasserstoff.** Auch die Platinverbindungen sind zuerst von Thomsen<sup>4)</sup> thermochemisch untersucht worden. Der Fundamentalversuch, Reduktion durch ein elektropositiveres Metall, als welches Kobalt benutzt wurde, ist an mehreren Platinverbindungen ausgeführt worden; zuerst werde der Versuch mit Natriumplatinchlorid erwähnt.

Das kristallisierte Salz,  $\text{Na}^2\text{PtCl}^6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wurde in festem Zustande in schwach angesäuertes Wasser eingetragen, in welchem Kobaltpulver suspendiert war; die Reaktion ist



Da die Bildungswärme des Kobaltchlorürs 948 K beträgt, so berechnet sich die des festen Natriumplatinchlorids



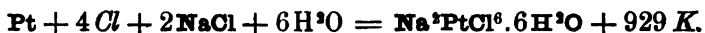
<sup>1)</sup> C. r. 3, 782. 1886.

<sup>2)</sup> Fortschr. d. Ph. 1860, 869.

<sup>3)</sup> C. r. 85, 546. 1877.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 15, 436. 1877.

Betrachtet man das Chlornatrium als vorgebildet, so ist

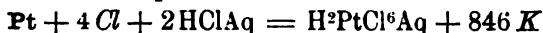


Die Lösungswärme des Salzes beträgt  $-106\text{ K}$ ; die Bildungswärme in wässriger Lösung daher  $2778$ , resp.  $823$ , oder, wenn gelöstes Chlornatrium angenommen wird,  $846\text{ K}$ .

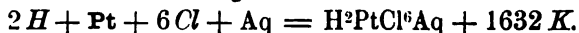
Die Neutralisationswärme der Chlorplatinwasserstoffsäure mit Natron beträgt  $272\text{ K}$  für die beiden Äquivalente, schliesst sich also sehr nahe der der Salzsäure an. Auch verhält sich die Platinverbindung gegen einen Überschuss der Basis ganz wie diese, denn es erfolgt keine weitere Wärmetönung; 4 Äquivalente Natron geben  $272$  und 6 Äquivalente geben  $273\text{ K}$ , also gleiche Zahlen.

Aus der Gleichheit der Neutralisationswärmen von Salzsäure und Chlorplatinwasserstoffsäure folgt, dass die Bildungswärme der letzteren aus Platin, Chlor und Salzsäure gleich sein muss der Bildungswärme der gelösten Platindoppelchloride aus Platin, Chlor und dem Chlorid. Man kann nämlich sich die Entstehung der letzteren auf zwei Wegen vorgehend denken. Einerseits, indem sich Platin und Chlor zu Platinchlorid vereinigt, dies mit Salzsäure zusammentritt und die gebildete Chlorplatinwasserstoffsäure mit der fraglichen Basis das Salz bildet. Andererseits kann die Basis mit Salzsäure neutralisiert und das gebildete Chlorid mit dem Platinchlorid vereinigt werden. Da die beiden Neutralisationsvorgänge gleiche Wärmemengen entwickeln, muss auch die Wärmetönung der übrigen Reaktionen, Verbindung des Platinchlorids mit Salzsäure einerseits, mit einem Chlorid andererseits, übereinstimmen.

Somit ist die Bildungswärme der Chlorplatinwasserstoffsäure gleich der des gelösten Natriumplatinchlorids



oder, von den Elementen aus gerechnet,

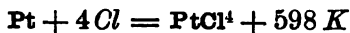


Auf Grundlage des Gesagten lassen sich weitere Bildungswärmen von Platindoppelchloriden berechnen, die für den gelösten Zustand gelten. Lösungswärmen sind ausserdem nur noch für das wasserfreie Natriumplatinchlorid ( $+85\text{ K}$ ) und für das Kaliumplatinchlorid bestimmt worden; die letztere beträgt  $-138\text{ K}$ .

3. **Platintetrachlorid.** Durch Erhitzen von Platinchlorwasserstoff in einem Chlorstrome auf  $360^\circ$  erhält man Platintetrachlorid,  $\text{PtCl}_4$ , welches sich nach L. Vigeon<sup>1)</sup> in Salzsäure mit  $248\text{ K}$  zu Platinchlor-

<sup>1)</sup> C. r. 110, 77. 1890.

wasserstoffsäure löst. Zieht man diese Zahl von der Bildungswärme der letzteren 846 *K* ab, so folgt



für die Bildung des festen Tetrachlorids.

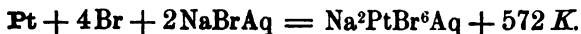
Vigeon hat (a. a. O.) auch die Lösungswärme der krystallisierten Platinchlorwasserstoffsäure gemessen und gleich 43 *K* gefunden.

In Wasser löst sich das Tetrachlorid<sup>1)</sup> mit 196 *K*, so dass die Bildungswärme der gelösten Verbindung 794 *K* ist. Die Reduktion dieser Lösung mit Kobalt gab 1100 *K*, woraus sich die Bildungswärme 797 *K* berechnet, in guter Übereinstimmung mit der obigen Zahl. Das krystallisierte Tetrachlorid  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hat die Lösungswärme — 17 *K*.

Für die Verbindung von Tetrachlorid und Salzsäure in wässrigen Lösungen zu Platinchlorwasserstoffsäure ergibt sich eine Wärmetönung von 52 *K*, wenn man voraussetzt, dass Tetrachlorid und Salzsäure sich alsbald zu Platinchlorwasserstoffsäure verbinden.

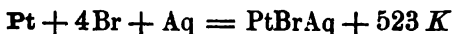
Die Fällung der Platinchlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat unter Bildung von Silberplatinchlorid entwickelt 143 *K*. Die Zersetzung des letzteren in Chlorsilber und Platintetrachlorid, welche langsam in der Wärme erfolgt, entwickelt demnach 122 *K*.

4. **Bromplatinwasserstoff.** Thomsen reduzierte mit Kobalt sowohl gelöstes Natrium- wie festes Kaliumplatinbromid. Da die Neutralisationswärmen der beiden Basen gleich sind, so müssen die Reduktionswärmen der gelösten Stoffe es auch sein; gefunden wurde 882 und 769 *K*. Nach Hinzufügung der Lösungswärme wird der letztere Wert 892 *K*; wir benutzen das Mittel 887 *K*. Die Bildungswärme des gelösten Kobaltbromürs ist auf 729 *K* zu setzen, und es ist daher



Derselbe Wert gilt für die Kalium- und die Wasserstoffverbindung.

5. **Platintetrabromid.** Ähnlich wie das Chlorid hat Vigeon<sup>2)</sup> das Platintetrabromid untersucht. Dasselbe lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen von Platinbromwasserstoffsäure auf 180° erhalten und löst sich in Wasser mit +99 *K*. Durch Kobalt reduziert, giebt die Lösung 936 *K*, woraus sich die Bildungswärme

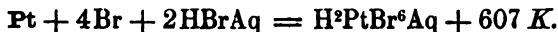


ergiebt. Für den festen Zustand berechnet sich die Bildungswärme auf 424 *K*.

<sup>1)</sup> C. r. 112, 791. 1891.

<sup>2)</sup> C. r. 112, 476. 1891.

In Bromwasserstoffsäure löst sich das Bromid mit 183  $K$ , so dass die Verbindungswärme von gelöstem Bromid und gelöster Bromwasserstoffsäure 84  $K$  beträgt, beträchtlich mehr, als bei der Chlorverbindung. Für die Bildungswärme der gelösten Platinbromwasserstoffsäure folgt



Die Lösungswärme der kristallisierten Säure  $\text{H}^2\text{PtBr}^6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  beträgt — 29  $K$ .

6. Natriumplatinchlorür. Eine Lösung von Natriumplatinchlorid wird durch Kupferchlorür augenblicklich reduziert



Da  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 + 2\text{Cl} + \text{Aq} = 2\text{CuCl}^2\text{Aq} + 596\text{ K}$ ,

so folgt  $\text{Na}^2\text{PtCl}^4\text{Aq} + 2\text{Cl} = \text{Na}^2\text{PtCl}^6\text{Aq} + 430\text{ K}$ .

Da weiter  $\text{Pt} + 4\text{Cl} + 2\text{NaClAq} = \text{Na}^2\text{PtCl}^6\text{Aq} + 846\text{ K}$ ,

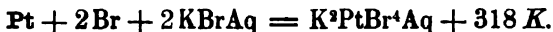
so folgt  $\text{Pt} + 2\text{Cl} + 2\text{NaClAq} = \text{Na}^2\text{PtCl}^4\text{Aq} + 416\text{ K}$ .

Die Lösungswärme des Natriumsalzes ist nicht bestimmt worden; die der Kaliumverbindung beträgt — 122  $K$ .

7. Kaliumplatinbromür. Kaliumplatinbromür wurde durch Brom in das Bromid übergeführt



Da die Bildungswärme des letzteren 572  $K$  beträgt, so folgt

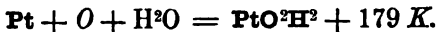


Die Lösungswärme ist — 106  $K$ .

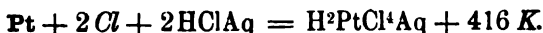
8. Platinoxydul. Kaliumplatinchlorür wurde durch die äquivalente Menge Kali zersetzt; beim Erwärmen fiel schwarzes Platinoxydul, welches nach dem Auswaschen mit verdünnter Ameisensäure reduziert wurde



Da die Oxydationswärme der Ameisensäure nach Thomsen 627  $K$  beträgt, so wird



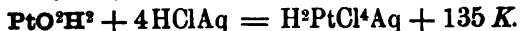
Aus diesem Wert lassen sich die Neutralisationswärmen berechnen. Wir hatten oben



Da nun  $(-)\text{2H} + 2\text{Cl} + \text{Aq} = 2\text{HClAq} + 786\text{ K}$

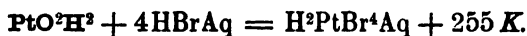
$(+)\text{2H} + \text{O} = \text{H}^2\text{O} + 684\text{ K}$

$(-)\text{Pt} + \text{O} + \text{H}^2\text{O} = \text{PtO}^2\text{H}^2 + 179\text{ K}$

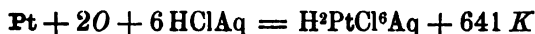




Ebenso hat man



Ferner findet man leicht



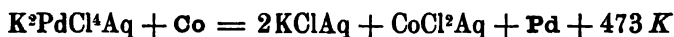
Sowohl bei den Oxydul-, wie bei den Oxydverbindungen bringt die Vereinigung mit Bromwasserstoffsäure weit grössere Wärmemengen hervor, als die mit Chlorwasserstoffsäure, wie wir das schon früher beim Kadmium und Gold gefunden hatten.

### § 30. Palladium und seine Verbindungen.

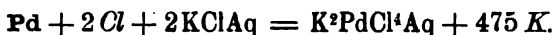
1. **Palladium.** Spezifische Wärme 0.0593, Atomwärme 0.063 K.

Die totale Wärme von 0° bis zum geschmolzenen Metall bei 1500° beträgt nach Violle<sup>1)</sup> 146.1 cal., die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt 36.3; in unseren Einheiten 155 und 38.5 K.

2. **Palladoverbindungen<sup>2)</sup>.** Kaliumpalladochlorid,  $\text{K}^2\text{PdCl}^4$  wurde mit Kobalt reduziert



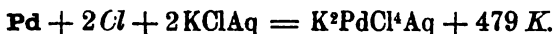
woraus, wie oben (S. 355),



Dasselbe Salz gab bei der Reduktion mit Kupferchlorür

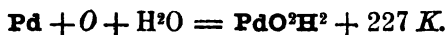


woraus die Bildungswärme zu 483 K folgt. Das Mittel ist 479 K

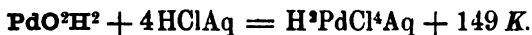


Die Lösungswärme des Salzes ist — 136 K.

Durch Zerlegung von Natriumpalladochlorid mit Natron werden 126 K frei, woraus die Bildungswärme des Palladiumoxyduls gefunden wird



Auch kann die Neutralisationswärme desselben berechnet werden; sie beträgt



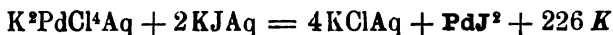
Die Lösung der Chlorpalladowasserstoffsäure,  $\text{H}^2\text{PdCl}^4$ , welche durch Auflösen von Palladochlorür in Salzsäure erhalten war, gab mit Natron

<sup>1)</sup> C. r. 87, 983. 1878.

<sup>2)</sup> Thomsen, J. pr. Ch. (2) 15, 454. 1877.

273 *K*, also wiederum sehr nahe dieselbe Neutralisationswärme, wie die Salzsäure.

Palladiumjodür,  $\text{PdJ}^2$ , wurde aus Kalumpalladiumchlorür mit Jodkalium niedergeschlagen



woraus



Isambert hat<sup>1)</sup> einige ammoniakalische Palladiumverbindungen untersucht. Das Jodür gab beim Übergange in die Verbindung  $\text{PdJ}^2 \cdot 2\text{NH}^3$  340 *K*, das Chlorür 400 *K*. Die Verbindungen  $\text{PdJ}^2 \cdot 4\text{NH}^3$  und  $\text{PdCl}^2 \cdot 4\text{NH}^3$  geben an verdünnte Salzsäure die Hälfte ihres Ammoniaks ab; aus der entsprechenden Wärmeentwicklung berechnet Isambert die Verbindungswärme von  $\text{PdJ}^2 \cdot 2\text{NH}^3$  und  $2\text{NH}^3$  zu 311 *K*; die Chlorverbindung giebt 257 *K*. Alle Messungen sind nur annähernd.

3. Palladiverbindungen. Die höheren Verbindungsstufen des Palladiums zersetzen sich viel leichter, als die entsprechenden Platinverbindungen, zum Teil schon beim Auflösen. Thomsen operierte daher stets mit dem krystallisierten Kalumpalladichlorid. Dasselbe gab mit Kupferchlorür reduziert

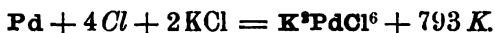


Daraus folgt  $\text{Pd} + 4\text{Cl} + 2\text{KCl} = \text{K}^2\text{PdCl}^6 + 789 \text{ K.}$

In einer zweiten Versuchsreihe wurde dasselbe Salz mit Jodkalium zerlegt

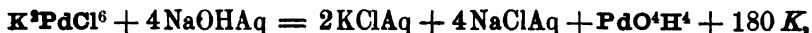


Da die Bildungswärme des Palladiumjodürs bekannt ist, so folgt

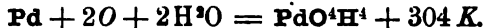


Das Mittel ist 791 *K*.

Endlich wurde das Salz mit Natronlauge zersetzt



woraus



Die Neutralisationswärme lässt sich nicht genau berechnen, da die Lösungswärme des Kalumpalladiumchlorids wegen eintretender Zersetzung nur annähernd bestimmt werden kann; sie ist ungefähr — 150 *K* gefunden worden. Alsdann wäre die Neutralisationswärme des Palladiumoxyds 220 *K*.

<sup>1)</sup> C. r. 91, 768. 1880.

## Fünftes Kapitel.

### Spezielle Thermochemie der organischen Verbindungen.

#### § 1. Einleitung.

1. **Allgemeines.** Während die spezielle Chemie der Kohlenstoffverbindungen ausserordentlich entwickelt ist, was die Kenntniss der Eigenschaften und Umwandlungen anlangt, haben die thermochemischen Untersuchungen der organischen Substanzen bisher sich innerhalb viel engerer Grenzen bewegt. Die Ursache davon liegt in der Beschaffenheit der Reaktionen, durch welche diese Stoffe entstehen und sich verwandeln. Während die Verbindungen der anorganischen Chemie bei ihrer Wechselwirkung gewöhnlich schnell verlaufende und präzise endigende Vorgänge verursachen, wirken die organischen Verbindungen meist erst bei höherer Temperatur aufeinander und brauchen dazu eine mehr oder minder lange Zeit. Ferner ist der Verlauf des Vorgangs selten durch eine einzige Gleichung darstellbar. Es finden fast immer zwischen den vorhandenen Stoffen mehrere Vorgänge gleichzeitig statt, und das Resultat der chemischen Wirkung ist kein einheitliches. In der That ist das Erscheinen von „Nebenprodukten“ eine charakteristische Eigentümlichkeit der Reaktionen zwischen Kohlenstoffverbindungen.

Alle diese Umstände erweisen sich als ebensoviel Hindernisse der thermochemischen Untersuchung, welche schnelle, bei Zimmertemperatur verlaufende und ausschliesslich in einem bestimmten Sinne sich vollziehende Reaktionen beansprucht. Dadurch erklärt sich die verhältnissmässig geringe Ausdehnung, welche die thermochemische Kenntniss der organischen Verbindungen bisher nur erreicht hat.

Im Gegensatze dazu haben dieselben Eigentümlichkeiten der organischen Chemie, welche sich für ihre theoretische Entwicklung so förderlich erwiesen haben, die geringe Anzahl der in den Verbindungen vorkommenden Elemente und das Statthaben mannigfaltiger genetischer und Analogiebeziehungen unter den Stoffen, die nach dieser Seite gerichtete Forschung alsbald als sehr lohnend erwiesen. Seit den Untersuchungen von Favre und Silbermann, welche durch eine ungeschickte Verwendung ihrer Resultate<sup>1)</sup> den einfachen Ausdruck ihrer Messungsergebnisse verfehlt haben, hat man Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen homologer Verbindungen gesucht und gefunden. Es ist bereits erwähnt worden, dass Berthelot<sup>2)</sup> schon 1865 das Statthaben konstanter Unterschiede beim Aufsteigen in der homologen Reihe der Alko-

<sup>1)</sup> Sie bezogen die Verbrennungswärmen auf ein Gramm, statt auf Molekulargewichte.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 6, 329. 1865.

hole und Säuren aus den von Favre und Silbermann gemessenen Verbrennungswärmen berechnet hat, und in neuerer Zeit haben die Arbeiten von Berthelot, Thomsen, Stohmann und anderen durch die Bestimmung zahlreicher Verbrennungswärmen unter vergleichbaren Umständen eine Reihe derartiger Beziehungen ergeben, welche die Bildungswärmen vieler organischer Verbindungen mit ziemlich grosser Annäherung vorauszuberechnen gestatten. Ein derartiges Ergebnis hat die Thermochemie der anorganischen Verbindungen bisher nur an den gelösten Salzen aufzuweisen.

**2. Die Verbrennungswärme.** Es giebt zur thermochemischen Untersuchung organischer Verbindungen eine allgemeine Methode, welche indirekt zahlreiche Reaktionswärmen zu bestimmen gestattet. Es ist dieselbe, welche die organische Analyse so einfach macht: die vollständige Verbrennung. Die dabei entwickelte Wärmemenge ist dasjenige thermochemische Datum, welches am frühesten die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat, und dessen Kenntnis die ersten wesentlich praktischen Anfänge der Thermochemie in ihren technischen und physiologischen Anwendungen begründet hat.

Während aber vor 1840 die Verbrennungswärmen keine über die Kenntnis ihres numerischen Wertes hinausgehende Bedeutung hatten, war seitdem durch den von Hess aufgestellten Satz von der Konstanz der Wärmesummen, sowie seit 1842 durch die Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie die Möglichkeit gegeben, auch weiterliegende Fragen durch sie zu beantworten. Hess selbst zeigte<sup>1)</sup> alsbald, wie sie zur indirekten Bestimmung von Reaktionswärmen angewendet werden können, deren unmittelbare Feststellung schwierig oder unmöglich ist, indem er die Bildungswärme des Kohlenoxyds berechnete, und sprach allgemein aus, dass die Verbrennungswärme einer zusammengesetzten Verbindung um ebensoviel kleiner als die der Bestandteile ausfallen muss, als Wärme beim Verbindungsvorgang ausgetreten ist.

Es ist bemerkenswert, dass dieser prinzipiell so wichtige Schritt fast vergeblich gethan war. Hess selbst beschränkte seine Arbeiten später ausschliesslich auf anorganische Verbindungen, und bei seinen Zeitgenossen und Nachfolgern, welche Verbrennungswärmen bestimmten, findet sich nur selten ein schüchterner Versuch, aus den Messungen Schlüsse zu ziehen, die mehr enthalten, als einen Widerspruch gegen das von Dulong aufgestellte „Gesetz“, dass zusammengesetzte Stoffe beim Verbrennen ebensoviel Wärme entwickeln, als ihre Elemente für sich.

---

<sup>1)</sup> Pogg. 52, 79. 1842.

Insbesondere wussten Favre und Silbermann das von ihnen gesammelte reichliche Material über die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen nicht weiter zu verwerten.

Dieses geschah erst 1865 durch Berthelot<sup>1)</sup>, welcher die Zahlen der genannten Forscher seinen ausgedehnten Rechnungen zu Grunde legte und unter Anwendung des Energieprinzipes für eine grössere Anzahl von wirklichen und gedachten Vorgängen zwischen organischen Verbindungen die zugehörigen Wärmetönungen ermittelte. Indessen sind die erhaltenen Ergebnisse durch die Ungenauigkeiten der benutzten Zahlenwerte vielfach unzuverlässig.

Erst weit später hat Berthelot selbständige kalorimetrische Messungen begonnen, welche die damals errechneten Ergebnisse häufig stark modifizierten; auch hat er zahlreiche Schüler für diese Arbeiten zu interessieren gewusst. Seine auf die Technik derartiger Versuche bezüglichen Arbeiten werden alsbald eingehend besprochen werden.

Ausser den Genannten hat Thomsen<sup>2)</sup> eine grosse Zahl von Verbrennungen systematisch gewählter organischer Verbindungen ausgeführt; inzwischen ist endlich durch die Arbeiten Stohmanns die Thermochemie organischer Verbindungen durch eine grosse Zahl genauer Messungen bereichert worden.

**3. Die Verbrennungsmethode.** Am nächsten liegend und demgemäss am frühesten angewendet ist zur Bestimmung der Verbrennungswärmen das Verfahren, den zu untersuchenden Stoff innerhalb des Kalorimeters durch zugeleiteten Sauerstoff folgeweise zu verbrennen; schon Lavoisier und Laplace benutzten diese Methode. Ausgebildet und verfeinert wurde dieselbe wesentlich durch Favre und Silbermann<sup>3)</sup>, welche dem Apparat die typische Form, bestehend aus der Verbrennungskammer und dem Schlangenrohr, durch welches behufs Temperatúrausgleichung die Verbrennungsgase gehen mussten, das Ganze in ein Wasserkalorimeter versenkt, gegeben haben. Berthelot ersetzte den metallenen Apparat durch einen gläsernen, welcher eine bessere Beobachtung der Vorgänge im Inneren gestattet, und Luginin<sup>4)</sup> hat sehr eingehend die Einzelheiten der Zusammenstellung und Behandlung des Verbrennungskalorimeters beschrieben.

Je nachdem der zu untersuchende Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist, wird er in einem Schälchen, in einer Lampe oder aus einem pas-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 6, 329. 1865.

<sup>2)</sup> Th. U. IV. Leipzig 1886.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 359. 1852.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 347. 1882.

senden Brennröhr verbrannt; bei Gasen ist es häufig nötig, Zusätze von anderen Gasen zu machen, um die Verbrennung in erforderlicher Weise regeln zu können.

Zur Vermeidung der Schwierigkeiten, welche sich der Erzielung einer regelmässigen Verbrennung entgegenstellen, hat J. Thomsen<sup>1)</sup> einen „Universalbrenner“ konstruiert. Das Prinzip desselben besteht darin, dass die zu verbrennende Flüssigkeit mittels eines Doctes in eine Röhre gehoben wird, welche durch einen von einem galvanischen Strome durchflossenen schraubenförmig gewickelten Draht auf eine passende Temperatur gebracht wird. Gleichzeitig wird durch diese Röhre Luft oder Sauerstoff geleitet, in welchem Gase die Flüssigkeit verdampft; das Gasgemenge wird am oberen Ende des Rohres, welches einen Aufsatz von Platin trägt, entzündet, und man kann die Flamme leicht so regeln, dass sie gleichförmig und russfrei brennt.

Thomsen hat nach diesem Verfahren eine grosse Anzahl Bestimmungen ausgeführt. Beim Vergleich seiner Zahlen sowohl mit älteren Messungen an denselben Stoffen, wie mit späteren, ergaben sich indessen Unterschiede, die zum Teil recht bedeutend waren, und die sämtlich in dem Sinne lagen, dass Thomsen höhere Werte erhalten hatte, als die anderen Forscher. Infolgedessen hat Stohmann<sup>2)</sup>, nachdem er in 19 mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuchen mit flüssigem sowie dampfförmigem Benzol sich davon überzeugt hatte, dass er die Verbrennungswärme desselben stets merklich niedriger fand, als der von Thomsen angegebene Wert (7875 *K* statt 7994 *K* nach Thomsen), darauf hingewiesen, dass von dem erwärmten Brenner, welcher unterhalb des Kalorimeters angebracht war, Wärme an dieses abgegeben werden musste, wodurch eine zu grosse Verbrennungswärme berechnet wurde. Er betonte ferner, dass eine ältere Versuchsreihe Thomsens<sup>3)</sup>, bei welcher durch einen Luftstrom vergast es Benzol verbrannt wurde, 7879.5 *K*, völlig übereinstimmend mit Stohmanns Wert ergeben hatte, während zwei andere Reihen, bei denen Erwärmung angewendet wurde, zu grösseren Werten führten.

Thomsen kritisierte seinerseits<sup>4)</sup> die von Stohmann benutzte Methode, worauf dieser<sup>5)</sup> sie verteidigte. Bezüglich der Hauptfrage erklärte Thomsen<sup>6)</sup>, dass er die Berechtigung der Einwände Stohmanns nicht anerkenne: „Sollte nämlich eine Übertragung von Wärme bei einem so flüchtigen Körper, wie Benzol, dessen mit Luft verdünnter Dampf nur eine Temperatur von etwa 33° hatte, einen wahrnehmbaren

<sup>1)</sup> Th. U. II, 349 und IV, 15.

<sup>2)</sup> B. 15, 328. 1882.

<sup>3)</sup> B. 15, 568. 1882.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 33, 241. 1886.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 33, 564. 1886.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. 34, 55. 1886.

Einfluss auf das Resultat ausüben können, wie wäre es dann bei fast allen anderen Versuchen meiner Arbeit? Die ganze Arbeit würde ja alsdann völlig wertlos werden; aber so leichtsinnig bin ich doch nicht, dass ich jahrelang auf so losem Boden hätte arbeiten können.“

Es liegt ein Zug von Tragik darin, dass Thomsen mit diesen Worten in der That dem fraglichen Teil seiner Untersuchungen selbst das Urteil gesprochen hat. Denn die späteren, sowohl durch freie Verbrennung wie mittels der kalorimetrischen Bombe erhaltenen Zahlen, die einen Vergleich mit den von Thomsen mittels des Universalbrenners erlangten gestatten, stimmen darin überein, dass die letzteren oft zu hoch sind, und zwar ist der Unterschied durchschnittlich um so grösser, je schwerer flüchtig der Stoff ist, je höher also der Brenner behufs Vergasung desselben geheizt werden musste. Von dem umfangreichen Material, welches im vierten Bande der thermochemischen Untersuchungen mitgeteilt worden ist, sind nur die ohne Verwendung des Brenners gemessenen Verbrennungswärmen gasförmiger Stoffe als unverdächtig zu benutzen. Unter den übrigen Zahlen finden sich zwar ohne Zweifel noch ziemlich viele, die der Wahrheit nahe kommen, aber es kann doch nicht in Abrede gestellt werden, dass andere Zahlen Fehler von mehreren Prozenten enthalten, so dass man nicht ohne neue Untersuchung bestimmen kann, welche von den Zahlen zuverlässig sind, und welche nicht.

4. Die Verpuffungsmethode. Zuerst von Andrews<sup>1)</sup> ist eine Art, die Verbrennungswärme zu bestimmen, angewendet worden, durch welche manche Übelstände der früheren Methoden vermieden werden. Sie besteht darin, dass man den zu verbrennenden Stoff mit einem Überschuss von Sauerstoff in ein widerstandsfähiges Gefäss bringt und daselbst entzündet. Die Verbrennung geht dann plötzlich vor sich, und der Versuch kann in kürzester Frist abgeschlossen werden. Natürlich lässt sich das Verfahren in dieser Form nur auf Gase oder leicht flüchtige Stoffe anwenden.

Vom Jahre 1880 ist die Methode von Berthelot<sup>2)</sup> weiter entwickelt worden. Als Gefäss diente zuerst ein Cylinder mit halbkugelförmigem

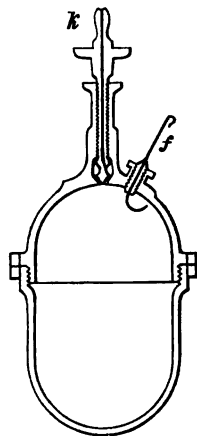


Fig. 15.

<sup>1)</sup> Pogg. 75, 27. 1848 u. Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 160. 1881.

Boden aus Stahlblech, innen mit Platin bekleidet, von 200 bis 250 ccm Inhalt. Die beistehende Zeichnung (Fig. 15) zeigt den älteren Apparat. K ist ein Schraubenbahn, der isolierte Draht f dient, um den elektrischen Funken zum Zweck der Entzündung zur Wand überschlagen zu lassen. Der Apparat wird mittels der Quecksilberluftpumpe gefüllt und entleert; das letztere geschieht unter Einschaltung von Chlorcalcium- und Kaliröhren, um die Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlensäure, zu sammeln und zu wägen. Aus dem Gewicht der letzteren bestimmt Berthelot die Menge des verbrannten Gases.

Das Verfahren hat den Vorteil, dass die Verbrennung momentan erfolgt, und die Temperaturänderung in wenigen Minuten beendet ist. Es ist indessen auf verhältnismässig geringe Gasmengen beschränkt; die Temperaturänderungen des Kalorimeters sind demgemäss gering und steigen höchstens auf 1°5 bis 2°. Die Ergebnisse sind insofern verschieden von den nach der älteren Methode gewonnenen, als der äussere Druck keinen Einfluss auf die Verbrennungswärme hat.

Berthelot und Vieille haben später<sup>1)</sup> die Methode auch auf feste Stoffe ausgedehnt. Sie bringen dieselben mit Sauerstoff unter vierundzwanzig Atmosphären in das Kalorimeter; die feste Substanz wird mittels einer Presse in Pastillen geformt und durch einen haarfeinen Eisendraht entzündet, welchen man mittels eines galvanischen Stromes ins Glühen bringt. Der Sauerstoff wird feucht angewendet.

Bemerkenswert ist, dass unter diesen Umständen der Stickstoff der in der Bombe vorhandenen Luft zum Teil zu Salpetersäure verbrannt wird. Die entsprechende Korrektur ist indessen nicht gross.

Die Verbrennung erfolgt sehr vollständig; Kohlenoxyd hat sich nie nachweisen lassen.

Eine Abbildung der Bombe, wie sie gegenwärtig benutzt wird, ist in Fig. 16 nach einer Zeichnung und Beschreibung von F. Stohmann<sup>2)</sup> gegeben.

Zur Prüfung, wie weit die Bombe übereinstimmende Zahlen giebt, hat Berthelot<sup>3)</sup> Versuche mit mehreren verschiedenen Apparaten veranlasst, die teils von ihm und Vieille, teils von Recoura, von Luginin und von Stohmann ausgeführt worden sind; sie bezogen sich alle auf die Verbrennungswärme des Naphtalins. Die verschiedenen Reihen ergaben für ein Gramm Substanz 9683—9741, M. 9711 (4 Vers.); 9651—9716, M. 9681 (5 Vers.); 9674—9694, M. 9688 (5 Vers.); fernere Mittel sind

<sup>1)</sup> C. r. 99, 1097. 1884. — A. ch. ph. (6) 10, 433. 1887.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 39, 509. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 293. 1888.



9711, 9681, 9664. Die Versuche sind mit verschiedenem Material ausgeführt worden und zeigen, dass in der That eine gute Übereinstimmung sich gewinnen lässt.

Um Flüssigkeiten in der Bombe zu verbrennen, benutzt Petit<sup>1)</sup> kleine Hohlkugeln aus Kollodion, die man sich selbst anfertigen kann. Dieselben werden von vielen Flüssigkeiten nicht angegriffen, verhindern die Verdampfung und sind als Hilfsmittel zur vollkommenen Entzündung des Inhaltes von Wert. Ihre Verbrennungswärme ist gering.

Eine andere Methode für die Verbrennung von Flüssigkeiten in der Bombe hat Luginin<sup>2)</sup> beschrieben. Sie besteht darin, dass man diese in einen kleinen cylindrischen Platintiegel bringt und mit einem Docht von Asbest versieht. Es findet dann eine stetige, nicht plötzliche Verbrennung statt, die einige Minuten dauert.

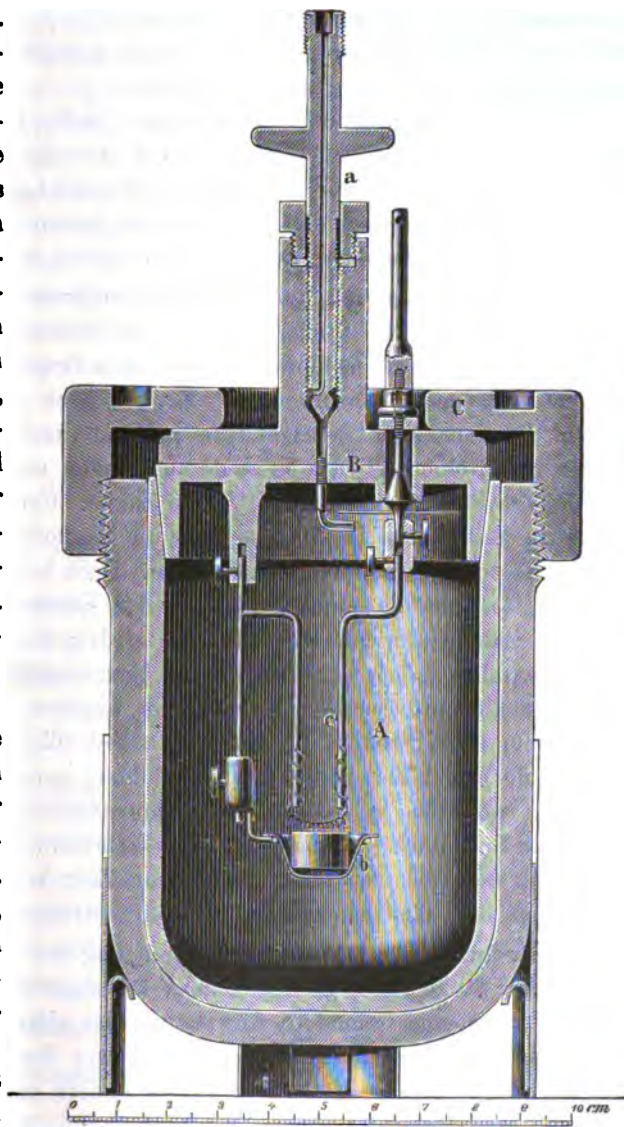


Fig. 16.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 145. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 398 1889.

Um schwefelhaltige Verbindungen zu verbrennen<sup>1)</sup>, bringt man in die Bombe 10 bis 15 ccm Wasser und findet nach der Verbrennung in demselben den Schwefel vollständig als Schwefelsäure. Es empfiehlt sich, der Verbindung ihr gleiches Gewicht Kampfer zuzusetzen, dessen Verbrennungswärme man in Abzug bringt.

Über die Verbrennung chlorhaltiger Stoffe teilen Berthelot und Matignon<sup>2)</sup> mit, dass bei Gegenwart von arseniger Säure und Wasser in der Bombe alles Chlor in Salzsäure übergeht. Nach dem Versuch wird die Menge der gebildeten Arsensäure bestimmt und in Rechnung gebracht. Sehr chlorreiche Verbindungen werden mit Kampfer gemengt.

**5. Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff.** Frankland<sup>3)</sup> hat zuerst versucht, solche Stoffe, die auch im Sauerstoff nicht regelmässig fortbrennen, mit Kaliumchlorat zu einer Art Feuerwerksatz zu mischen und im Kalorimeter abzubrennen. Er hat nach dieser Methode eine Anzahl Bestimmungen gemacht, die indessen noch sehr unsicher sind. Später hat Stohmann<sup>4)</sup> die Methode ausgebildet und sie auf eine grosse Anzahl von Stoffen angewendet. Seine Zahlen stimmen vielfach mit anderweitig bestimmten überein, so dass die Methode als gleichberechtigt neben den anderen genannt werden kann. Doch hat eine neuere Arbeit<sup>5)</sup> ergeben, dass durch einen Fehler in der Konstantenbestimmung die früheren Zahlen alle um 1.77 Proz. zu niedrig angegeben worden sind.

Inzwischen haben sich aber weitere Unzuträglichkeiten der Methode herausgestellt; insbesondere geschieht es äusserst leicht, dass bei der Verbrennung von Stoffen, die entweder selbst flüchtig sind oder grosse Mengen flüchtiger Zersetzungsprodukte bilden, unverbrannte Anteile entweichen, wodurch zu kleine Verbrennungswärmen erhalten werden. Stohmann hat daher gegenwärtig die Verbrennung mit Kaliumchlorat verlassen, und die von ihm in neuerer Zeit veröffentlichten Untersuchungen sind sämtlich mittels der kalorimetrischen Bombe ausgeführt.

**6. Rechnungsverfahren.** Die Benutzung der Verbrennungswärmen organischer Stoffe zur Berechnung ihrer Bildungs- und Reaktionswärmen ist nichts, als eine besondere Anwendung des allgemeinen Energieprinzips und unterliegt denselben Gesetzen, wie die früher auseinander gesetzten allgemeinen Methoden. Insbesondere ergeben sich die Bildungswärmen als Unterschiede der Verbrennungswärmen der Elemente einerseits, und der Verbindung andererseits, und die Reaktionswärme

---

<sup>1)</sup> Berthelot, André und Matignon, A. ch. ph. 22, 173. 1891.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 507. 1891.

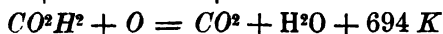
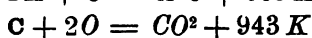
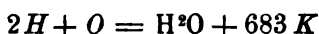
<sup>3)</sup> Phil. Mag. (4) 32, 182. 1866.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 19, 115. 1879.

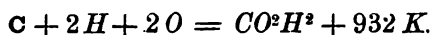
<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 45, 352. 1892.

als die Unterschiede der Verbrennungswärmen der Stoffe vor und nach der Reaktion. Bei den folgenden Rechnungen wird für die Bildungswärme der Zustand des Kohlenstoffs als Diamant als der bestdefinierte vorausgesetzt, dessen Verbrennungswärme von Berthelot und Petit neuerdings (S. 172) mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt worden ist. Für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs benutzen wir Thomsens Zahl 683  $K$  (S. 97) für zwei Atome Wasserstoff. Beide Verbrennungswärmen gelten für normalen Druck.

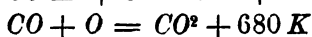
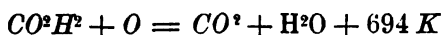
Es ist z. B. die Bildungswärme der Ameisensäure (als Gas) bei 18° gleich 932  $K$ , denn ihre Verbrennungswärme ist 694  $K$ , während die Bildungswärme ihrer Verbrennungsprodukte  $H_2O$  und  $CO_2$  1653  $K$  beträgt. In Formeln haben wir



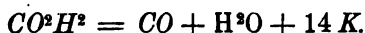
und nach Subtraktion der letzten Gleichung von der Summe der beiden ersten



Ameisensäure zerfällt in der Hitze in Wasserdampf und Kohlenoxyd. Wir haben wieder



und durch Subtraktion



Für dampfförmiges Wasser reduziert sich die Zahl auf  $-93 K$ .

Bei Rechnungen dieser Art ist auf die äussere Arbeit besondere Rücksicht zu nehmen, da sie hier in merklicher Weise die Ergebnisse beeinflusst. Verbrennt eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung  $C_mH_nO_p$  vollständig, so braucht sie dazu  $2m + \frac{n}{2} - p$  Sauerstoffatome, oder  $m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2}$  Molekeln  $O_2$ ; das Volumen der Stoffe im Anfangszustande beträgt, wenn  $\varphi$  das Molekularvolum von 2g Wasserstoff ist,  $\left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi$ , das der gebildeten Kohlensäure ist  $m\varphi$ ; das Wasser kommt, da es verflüssigt wird, nicht in Betracht. Die Volumänderung beträgt somit  $m\varphi - \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi = \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi$  und ist eine Kontraktion, wenn der Ausdruck positiv ist

eine Ausdehnung, wenn er negativ ist. Der Entstehung von einem Molekularvolum entspricht nun (S. 81) der Verbrauch der Wärmemenge  $0.02 T K$ ; wenn Kontraktion stattfindet, so erscheint die Wärmeentwicklung in Folge der äusseren Arbeit grösser, als sie bei konstantem Volum ist, und umgekehrt. Um also die beobachteten Wärmemengen  $Q'$  vom Einfluss des Druckes zu befreien, hat man den Ausdruck  $\left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)$   $0.02 T K$  zu subtrahieren; die reduzierte Wärmemenge ist  $Q = Q' - \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right) 0.02 T K$ ; also bei  $18^\circ$   $Q' - \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right) 2.85 K$ .

Sind noch andere Elemente in der Verbindung vorhanden, so gelten etwas erweiterte Formeln. Schwefel, welcher in Schwefeldioxyd übergeht, verhält sich ganz wie Kohlenstoff, so dass  $m$  die Gesamtzahl der Kohlenstoff- und Schwefelatome bedeuten kann. Stickstoff, von dem  $x$  Atome vorhanden sein mögen, wird meist gasförmig, als  $N^2$ , ausgeschieden. Er verbraucht keinen Sauerstoff und liefert  $\frac{x}{2}$  Volum Gas, die daher mit negativem Zeichen in die Klammer zu setzen sind. Chlor bildet meist mit vorhandenem Wasserstoff Chlorwasserstoff. Je nachdem derselbe sich im Kalorimeter auflöst, oder nicht, ist die Rechnung verschieden zu führen, worauf hier jedoch nicht eingegangen werden soll.

Für theoretische Erörterungen erscheint es passend, die Verbrennungs- und Bildungswärme vom Einfluss der äusseren Arbeit zu befreien. Ich werde in der Folge, um die Reaktionen bei konstantem Volum von den gewöhnlichen bei konstantem Druck zu unterscheiden, die jenen zugehörigen Zahlen in Klammern  $[\ ]$  schliessen<sup>1)</sup>, und es wird allgemein gelten

$$Q = [Q] + 0.02 q T,$$

wo  $Q$  die Wärmetönung bei konstantem Druck,  $[Q]$  die bei konstantem Volum,  $T$  die absolute Temperatur und  $q$  die Zahl gasförmiger Molekeln ist, die das Produkt mehr enthält, als die Ausgangsstoffe.

Es ist zu beachten, dass man nicht etwa, um die Bildungswärme bei konstantem Volum zu erhalten, die Verbrennungswärmen des in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie sie oben angegeben sind, von der auf konstantes Volum reduzierten Verbrennungswärme der Verbindung abziehen darf. Vielmehr ist auch die auf konstantes Volum reduzierte Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu be-

<sup>1)</sup> Das Eingeschlossensein der Formel soll an die Unveränderlichkeit des Volums erinnern.

nutzen, welche  $\frac{1}{4} \times 5.8 K$  weniger beträgt, als die für konstanten Druck geltende, und deren Wert somit 675 K ist. Für den Kohlenstoff ist keine Korrektur in Betracht zu ziehen, da der Sauerstoff beim Übergang in Kohlendioxyd sein Volum nicht ändert.

Einfacher und zu demselben Ergebnis führend ist es, falls die Bildungswärme bei konstantem Druck gegeben ist, die der Volumänderung bei der Bildung der Verbindung aus den Elementen entsprechende Zahl 0.02 T, wie sie oben berechnet worden ist, als Korrektur an diesem Wert anzubringen.

**7. Berücksichtigung des Aggregatzustandes.** Da die Überführung eines festen Stoffes in einen flüssigen oder jedes derselben in einen gasförmigen Wärme verbraucht, so ist man genötigt, falls die Aggregatzustände zu vergleichender Stoffe bei den kalorimetrischen Operationen verschieden sind, entsprechende Berichtigungen anzuwenden. Insbesondere ist die Reduktion auf den gasförmigen Zustand am geeignetsten für thermochemische Rechnungen allgemeiner Beschaffenheit. Wo solche Daten bekannt sind, habe ich sie bei dem betreffenden Stoffe angeführt, doch herrscht bisher noch ein sehr empfindlicher Mangel an solchen.

Wenn die latente Dampfwärme nicht bekannt ist, kann sie mit einiger Annäherung ans der Regel von Trouton (I, 354) berechnet werden, wonach die molekulare Verdampfungswärme proportional der absoluten Temperatur des Siedepunktes ist. Die Konstante beträgt in unseren Einheiten 0.200 bis 0.210; setzt man also die molekulare Dampfwärme  $m = 0.20 T$  bis  $0.21 T$ , wo T die absolute Temperatur ist, und der Faktor 0.21 für niedrig siedende, 0.20 für höher siedende Flüssigkeiten anzuwenden ist, so wird man sich meist nicht mehr als etwa zehn Prozent von der Wahrheit entfernen. Wo Ausnahmen von dieser Regel auftreten, pflegen sie von Unregelmässigkeiten der Dampfdichte begleitet zu sein.

Zur Übersicht teile ich eine von Berthelot<sup>1)</sup> gegebene Zusammenstellung mit.

|                     |        |                    |        |
|---------------------|--------|--------------------|--------|
| Brom                | 72 K   | Stickstoffpentoxyd | 48 K   |
| Jod                 | 60 „   | Salpetersäure      | 72.5 „ |
| Schwefel            | 46 „   | Schweflige Säure   | 62 „   |
| Queckallber         | 155 „  | Zinnchlorid        | 76 „   |
| Wasser              | 96.5 „ | Phosphorchlorür    | 63 „   |
| Ammoniak            | 44 „   | Arsenchlorür       | 84 „   |
| Stickoxydul         | 40 „   | Borchlorid         | 45 „   |
| Stickstoffhyperoxyd | 43 „   | Siliciumchlorid    | 63.5 „ |

<sup>1)</sup> Méc. chim. I, 418.

|                     |      |    |                         |      |    |
|---------------------|------|----|-------------------------|------|----|
| Kohlensäure (fest)  | 61   | K  | Kohlenstofftetrachlorid | 72   | K  |
| Schwefelkohlenstoff | 64   | .. | Chloräthyl              | 64.5 | .. |
| Äthylalkohol        | 98   | .. | Bromäthyl               | 75   | .. |
| Amylalkohol         | 107  | .. | Jodäthyl                | 8    | .. |
| Äthal               | 141  | .. | Äthylenbromid           | 82   | .. |
| Aldehyd             | 60   | .. | Amylenchlorhydrat       | 60   | .. |
| Aceton              | 75   | .. | Amylenbromhydrat        | 73   | .. |
| Chloral             | 80   | .. | Amylenjodhydrat         | 94   | .. |
| Chloralhydrat       | 219  | .. | Methylalkohol           | 84.5 | .. |
| Ameisensäure        | 56   | .. | Buttersäure             | 101  | .. |
| Essigsäure          | 72.5 | .. | Valeriansäure           | 106  | .. |
| Essigsäureanhydrid  | 67   | .. | Methylformiat           | 70   | .. |
| Cyanwasserstoff     | 57   | .. | Methylacetat            | 79   | .. |
| Chlorcyan           | 83   | .. | Methylbutyrat           | 89   | .. |
| Amylen              | 52.5 | .. | Äthylformiat            | 78   | .. |
| Benzol              | 72   | .. | Äthylacetat             | 109  | .. |
| Terpentinöl         | 94   | .. | Äthylloxalat            | 106  | .. |
| Citronenöl          | 95   | .. | Äther                   | 67   | .. |
| Jodmethyl           | 65   | .. | Äthylsilikat            | 70   | .. |
| Chloroform          | 73   | .. |                         |      |    |

Ausser der latenten Dampfwärme beim Siedepunkt ist behufs Beziehung auf den gas- oder dampfförmigen Zustand noch die Molekularwärme der Flüssigkeit in Betracht zu ziehen, für welche bereits (I, 586) das Zahlenmaterial mitgeteilt wurde. Will man aber die Reaktionen auf einen hypothetischen Dampfzustand bei der Versuchstemperatur beziehen, so ist von beiden Wärmemengen noch die mit dem Temperaturunterschied multiplizierte Molekularwärme des Dampfes in Abzug zu bringen. Auch diese Werte, die den Reaktionswärmen gegenüber meist nicht gross sind, lassen sich annähernd schätzen, indem man auf sie nach Analogie der verwandten Stoffe schliesst, für welche Messungen vorliegen.

Viel schwankender als die latenten Dampfwärmen sind die Schmelzwärmen, und es lässt sich nicht viel mehr über sie sagen, als dass sie meist ziemlich klein sind. Bei Metallen bewegen sie sich zwischen 1 und 25 K, bei organischen Verbindungen sind sie meist grösser, 20 bis 40 K für das Molekulargewicht. Allgemeine Regeln für die annähernde Berechnung sind nicht bekannt.

8. **Andere Reaktionen.** Ausser der Wärmewirkung bei vollständiger Verbrennung giebt es nur sehr wenig Vorgänge zwischen organischen Verbindungen, welche sich zu thermochemischen Messungen eignen. Vor allen Dingen ist hier die Salzbildung zu erwähnen. Dieselbe erfolgt bei organischen Säuren und Basen mit derselben Schnelligkeit und Schärfe, wie bei anorganischen. Sie ist gleichfalls dem Gesetz

der Thermoneutralität unterworfen; Ausnahmen davon sind durchschnittlich viel seltener als bei diesen. An die Salzbildung aus eigentlichen Säuren schliessen sich die analogen Vorgänge bei der Wirkung der Basen auf Hydroxyl- und Imidverbindungen, wo freilich in den verdünnten Lösungen, wie sie bei thermochemischen Versuchen vorkommen, die Einwirkung meist nur eine teilweise, von der Wassermenge beeinflusste wird.

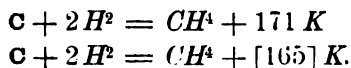
Einige andere Vorgänge, wie die Zersetzung der Säurechloride durch Wasser oder Alkalien, die Bildung der Sulfonsäuren u. dgl. sind gleichfalls untersucht worden. Die Messungen, die meist von Berthelot herrühren, stehen indes ziemlich vereinzelt da, so dass sich allgemeines nicht über sie sagen lässt.

9. **Einteilung des Kapitels.** Nach Erledigung der einleitenden Bemerkungen sollen in den nachfolgenden Paragraphen die vorhandenen Untersuchungen über organische Verbindungen nach denselben Prinzipien, welche bei den anorganischen befolgt wurden, zusammengestellt werden. Für die Reihenfolge habe ich die von Beilstein in der zweiten Auflage seines Handbuches gegebene Anordnung mit geringfügigen Änderungen benutzt.

## § 2. Kohlenwasserstoffe.

### A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. **Methan.** Die Zusammenstellung der vorhandenen Messungen über die Verbrennungswärme des Methans befindet sich S. 174. Thomsen hat<sup>1)</sup> zwei Versuchsreihen ausgeführt; zu der älteren diente ein Gas das aus Natriumacetat mit Natronkalk gewonnen war, zu der neueren wurde es aus Zinkmethyl mit Salzsäure dargestellt. Die Verbrennungswärme ergab sich zu 2119 und 2138 K. Thomsen zieht die letzte Zahl vor, aus derselben ergibt sich die Bildungswärme



Berthelot<sup>2)</sup> hat in der kalorimetrischen Bombe die Verbrennungswärme 2124 K bei konstantem Volum, also 2135 bei konstantem Druck gefunden. Die Zahl stimmt nahezu mit dem Ergebnis von Thomsens zweiter Reihe und ergibt die Bildungswärmen 174 und [168] K.

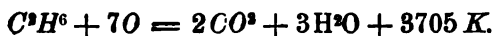
2. **Äthan.** Um einen etwaigen Unterschied zwischen dem Äthylwasserstoff und dem Dimethyl aufzufinden, hat Thomsen<sup>3)</sup> sowohl Zink-

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 48.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 178. 1881.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 50.

äthyl mit Salzsäure, wie auch Natriumacetat durch Elektrolyse zerlegt. Beide Gase wurden analysiert. Das erste gab als Verbrennungswärme 3709 *K*, das zweite 3701 *K*, beide sind also nicht verschieden. Berthelot<sup>1)</sup> erhielt durch Detonation [3874], resp. 3888 *K* für konstanten Druck. Die Zahlen schwanken bei Thomsen zwischen 3682 und 3735, bei Berthelot in 3 Versuchen zwischen 3846 und 3897 *K*. Der Unterschied ist auffällig gross; Berthelot hat deshalb seine Versuche wiederholt und noch etwas grössere Werte, 3896 und 3899 *K*, erhalten. Benutzen wir Thomsens Zahlen, so ist



Die Bildungswärme wird 233, resp. [221] *K* nach Thomsen; nach Berthelot würde sie nur 40 *K* betragen.

3. Propan. Berthelot<sup>2)</sup> erhielt durch Explosion an zwei verschiedenen Präparaten [5560] und [5478], Mittel [5519] *K*; für konstanten Druck folgt 5535 *K*. Das Gas war durch Einwirkung von konzentriertem Jodwasserstoff auf Cyanäthyl und auf Isopropyljodid dargestellt worden.

Thomsen<sup>3)</sup> untersuchte ein aus Isopropyljodid mit Zink und Salzsäure gewonnenes Propan und fand 5292 *K*. Der Unterschied gegen Berthelot ist wiederum beträchtlich. Nach Thomsen wird die Bildungswärme 271 und [254] *K*, nach Berthelot 26 und [9] *K*.

4. Butan. Tertiäres Butyljodid wurde von Thomsen<sup>4)</sup> durch Zink und Wasser zerlegt; das in Alkohol aufgenommene Gas wurde durch Wasser ausgetrieben. Das Produkt enthielt auf 4 C nur 9.784 und 9.899 H, war also mit Butylen vermenget, worauf bei der Berechnung Rücksicht genommen wurde. Die Verbrennungswärme wird 6872 *K*, die Bildungswärme 315 und [291] *K*; sie bezieht sich, wie aus der Darstellungsweise hervorgeht, nicht auf normales Butan,  $CH^3.CH^2.CH^2.CH^3$ , sondern auf Trimethylmethan,  $(CH^3)^3CH$ .

5. Pentan,  $(CH^3)^4C$ . Thomsen erhielt den Stoff durch Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid; er enthielt etwas zu wenig Wasserstoff, vermutlich in Folge eines Gehalts an Butylen. Die Verbrennungswärme ist unter Rücksicht darauf gleich 8471 *K*, woraus die Bildungswärme 344, resp. [315] *K* folgt.

6. Hexan.  $(CH^3)^2.CH.CH(CH^3)^2$ . Von Thomsen aus Isopropyljodid mit Natrium dargestelltes und bei 58°3 siedendes Diisopropyl wurde

<sup>1)</sup> l. c. 179.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 182. 1881.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 52.

<sup>4)</sup> ib. 53.



teils mit Wasserstoff, teils mit Luft vergast und ergab 9995 und 9989, im Mittel 9992  $K$ ; die Bildungswärme ist demgemäss 487 und [452]  $K$ .

Stohmann<sup>1)</sup> verbrannte normales Hexan aus Propyljodid in der kalorimetrischen Bombe und fand für die flüssige Substanz die Verbrennungswärme 9912, [9892]  $K$  und die Bildungswärme 567, [532]  $K$ .

7. Heptan,  $C_7H_{16}$ . Ein von Beilstein aus Petroleum gewonnenes, also wahrscheinlich normales Heptan wurde von Luginin<sup>2)</sup> verbrannt und ergab 11375  $K$  für den flüssigen Zustand. Für den gasförmigen würde der Wert auf etwa 11445  $K$  steigen.

8. Allgemeines über die Verbrennungswärme der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Stellen wir die von Thomsen gefundenen Daten zusammen, so haben wir

|             |          |                            |
|-------------|----------|----------------------------|
| $CH_4$      | 2119 $K$ | Unterschied                |
| $C^2H_6$    | 3704 „   | $1 \times 1585 \text{ } K$ |
| $C^3H_8$    | 5292 „   | $2 \times 1586 \text{ } „$ |
| $C^4H_{10}$ | 6872 „   | $3 \times 1588 \text{ } „$ |
| $C^5H_{12}$ | 8471 „   | $4 \times 1588 \text{ } „$ |
| $C^6H_{14}$ | 9992 „   | $5 \times 1575 \text{ } „$ |

Einer Zunahme um  $CH_2$  entspricht ein regelmässiges Anwachsen der Verbrennungswärme um einen konstanten Wert, der zwischen 1575 und 1588  $K$  liegt. Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe, ob normal oder nicht, scheint keinen Einfluss darauf zu haben. Solche konstitutive Einflüsse werden uns indessen später mehrfach entgegentreten.

Eine derartige Beziehung ist bereits früher von Berthelot auf Grundlage des von Favre und Silbermann gelieferten Materials vermutet worden. Indessen entsprachen die späteren eigenen Messungen dieses Autors der erwähnten Beziehung nicht. Doch hat sich inzwischen an einem so mannigfaltigen Material die Konstanz des Unterschiedes der Verbrennungswärmen homologer Verbindungen herausgestellt, dass man dieselbe als eine der wenigen allgemeinen Beziehungen betrachten kann, welche bezüglich der thermochemischen Daten bisher festgestellt worden sind.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. Äthylen. Wegen seiner leichten Zugänglichkeit ist das Äthylen sehr oft untersucht worden. Dulong<sup>3)</sup> fand für die Verbrennungswärme den Wert 3368  $K$ , Grassi<sup>4)</sup> 2400  $K$ , Favre und Silbermann<sup>5)</sup> 3320  $K$ ,

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 43, 7. 1891.

<sup>2)</sup> C. r. 93, 274. 1881.

<sup>3)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>4)</sup> Journ. de pharm. (3) 8, 170; u. L. A. 56, 186. 1845.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 428. 1852.

Andrews<sup>1)</sup> 3344 *K*, Berthelot nach der Verbrennungsmethode<sup>2)</sup> 3345 *K*, nach der Explosionsmethode<sup>3)</sup> [3403] und 3414 *K*. Thomsen fand in zwei Reihen<sup>4)</sup> 3334 und 3333, Mittel 3334 *K*; die Bildungswärme wird für konstanten Druck — 122, für konstantes Volum — [128] *K* nach Thomsen, — 162 und — [168] nach Berthelots Explosionsversuchen.

2. **Propylen.** Thomsen<sup>5)</sup> verbrannte ein aus Isopropyljodid mit alkoholischem Kali erhaltenes normales Propylen und erhielt im Mittel 4927 *K*. Ein zweites Präparat, aus Allylbromid mit Zink und verdünnter Salzsäure gewonnen, gab 4939 *K*; das Mittel aller Versuche ist 4927 *K*, woraus die Bildungswärmen — 49 und — [60] *K* folgen.

Ein aus Trimethylenbromid mit Natrium dargestelltes Trimethylen, welches  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{8}$  Propan enthielt, gab nach Abzug der entsprechenden Verbrennungswärme 4985 *K*; später gelang es Thomsen, reines Trimethylen zu gewinnen, dessen Verbrennungswärme sich auf 5004 stellte; im Mittel wird 4994 *K* angenommen. Die entsprechende Bildungswärme ist — 116 und — [127] *K*; sie ist also von der des normalen Propylens verschieden.

Berthelot<sup>6)</sup> gewann Trimethylen aus Propylenjodid mit Quecksilber und verpuffte es mit der kalorimetrischen Bombe. Er erhielt [5059] *K* für konstantes Volum, also 5073 *K* für konstanten Druck.

3. **Isobutylen, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.** Aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure stellte Thomsen<sup>7)</sup> Isobutylen her, welches bei der Verbrennung 6506 *K* gab; die Bildungswärme ist — 9 und — [19] *K*.

4. **Isodibutylen, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, und Isotributylen, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>,** sind von Malbot<sup>8)</sup> in Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck verbraunt worden und haben 12 525 und 18 589 *K* ergeben. Unter Benutzung der Thomsenschen Zahl für Isobutylen haben wir, wenn die Verdampfungswärme auf 50 *K* geschätzt wird, was der Wahrheit auf einige Kalorien nahe kommen muss

$$\text{Isobutylen} = 6456$$

$$\text{Diisobutylen} = 2 \times 6263$$

$$\text{Triisobutylen} = 3 \times 6196.$$

Die fortlaufende Kondensation erfolgt also unter Wärmeaustritt, und zwar von 386 *K* und 780 *K*. Die Zahlen sind sehr hoch. Die andert-halb-fache Verbrennungswärme des Diisobutylens unterscheidet sich von

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 180. 1881.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 65.

<sup>4)</sup> l. c. 69.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 520. 1887.

<sup>6)</sup> Th. U. II, 88, und ib. IV, 64.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 184. 1881.

<sup>8)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 404. 1889.

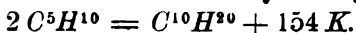
der des Triisobutylens nur um 199  $K$ , so dass ein Fehler in der Verbrennungswärme des Isobutylens zu vermuten ist.

5. Amylen,  $C^5H^{10}$ . Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von Favre und Silbermann<sup>1)</sup> verbrannt worden; sie erhielten 8044  $K$  für den flüssigen Stoff. Thomsen fand für den Dampf bei 18° 8076  $K$ , woraus sich die Bildungswärme 54 und [31]  $K$  ergibt. Die Dampfwärme des Amylens ist von Berthelot<sup>2)</sup> zu 52.5  $K$  beim Siedepunkt bestimmt worden; vernachlässigt man den Unterschied der Wärmekapazität des flüssigen und gasförmigen Stoffes, so würde Favre und Silbermanns Messung für gasförmiges Amylen 8096  $K$  ausmachen.

6. Diamylen,  $C^{10}H^{20}$ . Die Umwandlung des Amylens in Diamylen, die sich unter dem Einflusse konzentrierter Schwefelsäure vollzieht, ist von Berthelot<sup>3)</sup> thermochemisch untersucht worden. Es ergab sich



Später<sup>4)</sup> mass derselbe die Dampfwärmen, um die Rechnung für gasförmige Substanz führen zu können. Die Molekularwärme zwischen 20° und 130° ergab sich zu 0.763  $K$ , die Dampfwärme zu 69.1  $K$ . Mit Hilfe der oben mitgeteilten Daten für Amylen folgt daraus



7. Diallyl,  $C^6H^{10}$ . Ein aus Allylbromid mit Natrium erhaltenes Produkt wurde mit Sauerstoff vergast und gab<sup>5)</sup> 9328  $K$  als Verbrennungswärme. Die Bildungswärme wird — 255 und — [278]  $K$ . Berthelot fand für die Verbrennungswärme in der kalorimetrischen Bombe 9023 für konstanten Druck, 9043 für konstantes Volum, also die Bildungswärme — 40 und — [63]  $K$ .

8. Acetylen. Thomsen hat 1872<sup>6)</sup> für Acetylen, das durch unvollkommene Verbrennung von Äthylen, Überführung in die Kupferverbindung und Zersetzung derselben mit Salzsäure erhalten war, die Verbrennungswärme 3106  $K$  gefunden.

Berthelot hat zuerst<sup>7)</sup> Acetylen auf nassem Wege durch Kaliumpermanganat oxydiert. Die Einzelheiten seiner Versuche giebt er nicht an, sondern nur die Verbrennungswärme 3210  $K$ . Später<sup>8)</sup> hat er es in seiner gläsernen Verbrennungskammer mit Sauerstoff verbrannt und 3175  $K$  erhalten. Endlich hat er es nach der Detonationsmethode unter-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 84, 429. 1852.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 306. 1876.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 18, 385. 1879.

<sup>5)</sup> Thomsen, Th. U. IV, 71.

<sup>6)</sup> Pogg. 148, 368. 1872.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 165. 1876.

<sup>8)</sup> A. ch. ph. (5) 13, 14. 1878.

sucht<sup>1)</sup> und 3149 für konstantes Volum (3157 für konstanten Druck) erhalten.

Thomsen hat alsdann<sup>2)</sup> die Verbrennungen des Acetylens, das aus Äthylenbromid und Natronkalk gewonnen war, wiederholt und 3095 *K* erhalten. Er benutzt das Mittel seiner älteren und neueren Versuche und setzt die Verbrennungswärmen gleich 3101 *K*, also die Bildungswärme — 532 *K* bei konstantem Druck wie konstantem Volum.

9. **Allylen**,  $C^3H^4$ . Berthelot<sup>3)</sup> hat durch Detonation die Verbrennungswärme des Allylens gleich 4654 *K* (4665 für konstanten Druck) gefunden. Thomsen<sup>4)</sup> erhielt 4676 in guter Übereinstimmung. Die Bildungswärme wird — 481 und — [489] *K*.

10. **Dipropargyl**,  $C^6H^6$ . Der Entdecker dieses Kohlenwasserstoffs, L. Henry, hat sowohl Berthelot wie Thomsen Proben desselben mitgeteilt. Der erste<sup>5)</sup> verpuffte den mit Sauerstoff gemengten Dampf und erhielt 8536 *K*. Indessen ist die Verbrennung unvollständig, und die Zahl ist unter der Voraussetzung berechnet, dass die Nebenprodukte Kohlenstoff und Wasser sind.

Thomsen<sup>6)</sup> vergaste den Stoff durch Luft und erhielt in vier Versuchen 8829 *K*. Der Unterschied ist sehr gross.

Nach Thomsens Zahl wird die Bildungswärme — 1122 und — [1134] *K*.

Ein anderer Kohlenwasserstoff, welcher gleichfalls die Zusammensetzung  $C^6H^6$  und die Konstitution  $CH \equiv C - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH$  hat, ist von Grimer hergestellt und von Luginin<sup>7)</sup> verbrannt worden. Es ist ein fester Körper, dessen vollständige Verbrennung Schwierigkeiten machte. Die Verbrennungswärme ergab sich zu 8474 *K*.

11. **Allgemeines**. Stellt man wiederum die homologen Verbindungen mit ihren Verbrennungswärmen zusammen, so zeigen dieselben folgende Unterschiede

|            |             |               |               |
|------------|-------------|---------------|---------------|
| Äthylen    | $C^2H^4$    | 3834 <i>K</i> | Unterschied   |
| Propylen   | $C^3H^6$    | 4927 „        | 1593 <i>K</i> |
| Isobutylen | $C^4H^8$    | 6506 „        | 1579 „        |
| Amylen     | $C^5H^{10}$ | 8076 „        | 1570 „        |
| Acetylen   | $C^2H^2$    | 3101 „        | 1575 „        |
| Allylen    | $C^3H^4$    | 4676          |               |

Die Unterschiede sind wiederum annähernd konstant und sind gleich den an gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachteten.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 180. 1881.

<sup>2)</sup> Th. U. VI, 78.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 184. 1881.

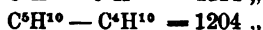
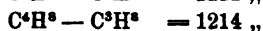
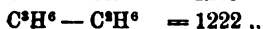
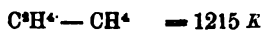
<sup>4)</sup> l. c. 74.

<sup>5)</sup> l. c. 194.

<sup>6)</sup> l. c. 76.

<sup>7)</sup> C. r. 106, 1472. 1888.

Vergleicht man ferner die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit solchen ungesättigten, die gleichviel Wasserstoff enthalten, so folgt



Gleichen Unterschieden der Zusammensetzung entsprechen annähernd gleiche Unterschiede der Verbrennungswärme.

**12. Hypothetische Betrachtungen.** Auf Grundlage der Beobachtungen über die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe sind wiederholt Versuche gemacht worden, diese Zahlen in eine rationelle Beziehung zu einander zu bringen. Die älteren derartigen Versuche von L. Hermann<sup>1)</sup> und D. Mendelejew<sup>2)</sup> stützen sich auf ein allzu geringes Beobachtungsmaterial, als dass sie zu einem belangeichen Ergebnis hätten führen können.

Eine erhebliche Beachtung haben die auf das gleiche Ziel gerichteten Rechnungen J. Thomsens gefunden, welche im vierten Bande seiner thermochemischen Untersuchungen mitgeteilt worden sind. Freilich hat es alsbald um so weniger an Widerspruch dagegen gefehlt, als Thomsen ohne Rücksicht auf die allgemeinen chemischen Beziehungen seine kalorimetrischen Messungen als alleinige Grundlage für die Erkenntnis der chemischen Konstitution der von ihm untersuchten Verbindungen benutzt hatte und infolgedessen in vielfache Widersprüche mit anderweitig als angemessen bewährten Anschauungen gelangt war. Im Laufe der Verhandlungen darüber, an denen sich zuerst Brühl<sup>3)</sup> und Armstrong<sup>4)</sup> wesentlich negierend und ohne Förderung der Sache selbst beteiligten, wurde Thomsen veranlasst, die Voraussetzungen, die seinen Rechnungen zu Grunde lagen, in Bezug auf einzelne Gebiete schärfer zu kennzeichnen<sup>5)</sup> und nach einer später erschienenen Berechnung seiner Ergebnisse durch Dieffenbach<sup>6)</sup> hat er noch eingehender<sup>7)</sup> den notwendig hypothetischen Charakter derartiger Rechnungen dargelegt.

Hält man sich ausschliesslich an die Thatsachen, so kann man aus dem Umstande, dass die homologen gesättigten Kohlenwasserstoffe Verbrennungswärmen zeigen, deren Unterschiede für einen Unterschied von je  $\text{CH}^2$  in der Zusammensetzung annähernd konstant 1587 K betragen, schliessen, dass zwischen der Zahl  $n$  der Kohlenstoffatome und der Ver-

<sup>1)</sup> B. I, 18. 1867.

<sup>2)</sup> Journ. russ. ch. Ges. 1882, 230.

<sup>3)</sup> Journ. f. ph. Ch. (2) 35, 181. 1887.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (5) 23, 73. 1887.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 369. 1887.

<sup>6)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 566. 1890.

<sup>7)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 7, 55. 1891.

brennungswärme  $V_n$  der gesättigten Kohlenwasserstoffe eine lineare Beziehung von folgender Gestalt besteht

$$V_n = A + Bn,$$

wo  $B$  den oben angegebenen Wert  $1587\text{ K}$  hat, und  $A$  sich aus der Verbrennungswärme des Methans  $2119\text{ K}$ , für welches  $n = 1$  ist, zu  $532\text{ K}$  ergibt. Wir haben demnach

$$V^n = 532\text{ K} + n\,1587\text{ K}.$$

Dieses erfahrungsmässige Ergebnis, das sich bei vielen anderen homologen Reihen wiederfindet (wobei allerdings der Koeffizient  $1587$  nicht immer denselben Wert hat, sondern um einige Prozente auf- und abschwankt), lässt sich nun, wenn man will, hypothetisch in Bezug auf die Verbindungswärme der Kohlenstoffatome unter einander und mit den Wasserstoffatomen deuten. In einem gesättigten Kohlenwasserstoff  $C^nH^{2n+2}$  befinden sich nach der gegenwärtigen Theorie  $n-1$  gegenseitige Kohlenstoffbindungen und  $2n+2$  Bindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Nennt man die bei der Bildung einer derartigen Bindung ausgetretene Wärme  $v$ , resp.  $u$ , und nennt man die Verbrennungswärme der isoliert gedachten Kohlenstoff-, resp. Wasserstoffatome  $c$ , resp.  $w$ , so kann man die Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffs  $C^nH^{2n+2}$  durch den Ausdruck darstellen

$$V^n = nc + (2n+2)w - (n-1)v_1 - (2n+2)u$$

$$V^n = (2w + v_1 - 2u) + n(c + 2w - v_1 - 2u),$$

d. h. einen Ausdruck, der gleichfalls in Bezug auf  $n$  linear ist. Setzt man nun  $A = 532\text{ K} = 2w + v_1 - 2u$  und  $B = 1587\text{ K} = c + 2w - v_1 - 2u$ , so erhält man zwischen den vier Unbekannten  $c$ ,  $w$ ,  $u$ ,  $v_1$  zwei Gleichungen, woraus hervorgeht, dass man eine dritte von ihnen noch vollkommen beliebig wählen kann.

Dieses Ergebnis, zu welchem auf einem vielleicht etwas weniger durchsichtigen Wege auch Thomsen und Dieffenbach gelangt sind, enthält zunächst die hypothetische Annahme, dass die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe sich aus den erwähnten Bindungswärmen und den Verbrennungswärmen der „isolierten Atome“ additiv zusammensetzt. Ausserdem gestattet es noch eine weitere, ganz beliebige Annahme über den Wert einer dieser Grössen, oder über irgend eine Beziehung zwischen denselben. Dadurch wird es unbrauchbar zur unmittelbaren Bestimmung einer dieser Grössen, und es ist noch eine weitere hypothetische Annahme notwendig, bevor irgend welche Zahlenergebnisse erhalten werden können. Diese zweite Hypothese ist von Thomsen dahin formuliert worden, dass er die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds gleich der

halben Verbrennungswärme des „isolierten Kohlenstoffatoms“ annimmt, wodurch eine Ermittlung der einzelnen Werte  $w$ ,  $u$  und  $v_1$  möglich wird. Wie erwähnt, würde durch jede beliebige andere Annahme das gleiche erreicht werden.

Dadurch scheint mir den Spekulationen nach dieser Richtung das Urteil gesprochen zu sein. Wenn eine Hypothese wissenschaftlichen Nutzen haben soll, so muss sie ein Mittel bieten, aus vorhandenen Beziehungen solche anderer Art abzuleiten. Die hier gemachten Hypothesen führen aber nicht weiter, als zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, den konstanten Unterschieden der Verbrennungswärmen homologer Verbindungen wieder zurück, denn die auftretenden Zahlenwerte haben, da weder die Verbrennungswärmen isolierter Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome, noch eine der angenommenen Bindungswärmen zur Zeit für andere Erscheinungen in Frage kommen, keine weitere Bedeutung. Hierbei ist noch ganz von der Prüfung der inneren Wahrscheinlichkeit jener Hypothese abgesehen, mit der es namentlich bei der ersten nicht zum besten bestellt ist. Wenigstens kann ich es nicht für wahrscheinlich halten, dass die Verbindung eines Wasserstoffatoms mit einem isoliert gedachten Kohlenstoffatom,  $C + H$ , dieselbe Energieänderung bedingt, wie die Verbindung eines Wasserstoffatoms mit Methyl,  $CH^3 + H$ . Denn der Satz von der Gleichheit der vier Kohlenstoffbindungen sagt nur aus, dass im fertigen Methan die vier Wasserstoffatome gleiche Funktion haben, nicht aber, dass beim stufenweisen Aufbau derselben (welcher der Erfahrung bisher völlig unzugänglich ist) für jedes Wasserstoffatom die gleiche Energiemenge frei wird.

13. Mehrfache Bindungen. Berechnet man unter den vorstehend erwähnten hypothetischen Annahmen die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe, welche nicht der Formel  $C^nH^{2n+2}$  entsprechen, so findet man schon für Trimethylen,  $C^3H^6$ , welches gegenwärtig meist als „ringförmiges“ Gebilde mit einfachen Bindungen aufgefasst wird, eine Abweichung. Ebenso lassen sich die Olefine mit „doppelten Bindungen“ nicht so berechnen, dass man zwei einfache Bindungen gleich einer doppelten setzt. Verzichtet man auf die Annahme über die Verbrennungswärme des „isolierten Kohlenstoffatoms“, so kann man eine von beiden Abweichungen beseitigen, indem man über die willkürliche Grösse entsprechend verfügt, nicht aber beide gleichzeitig. Man muss also z. B. für den Wärmewert einer doppelten Bindung eine neue, willkürliche Annahme machen. Das gleiche wiederholt sich bei den Verbindungen der Acetylenreihe und so fort. Die so erhaltenen Werte sind sämtlich von der ersten Annahme abhängig und lassen sich auf anderem Wege

nicht kontrollieren; ihre Bedeutung ist somit sehr gering. Dass man mit Hilfe einer Annahme z. B. für die doppelte Bindung die Verbrennungswärmen aller homologen Olefine mit genügender Annäherung berechnen kann, ist eine notwendige Folge des Gesetzes der Gleichheit der homologen Differenzen und kann somit in keiner Weise als Bestätigung für die Brauchbarkeit oder Richtigkeit jener Annahmen dienen.

Die zusammenfassende Darstellung der gegenseitigen Beziehungen der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe hat sich somit darauf zu beschränken, dass man die Verbrennungswärmen durch eine Formel von der Gestalt

$$V_n = A + Bn$$

ausdrücken kann, wo B für alle Kohlenwasserstoffe nahezu denselben Wert 1587 K besitzt, während der Wert von A für jede homologe Reihe verschieden ist. Für die Paraffine beträgt er 532 K, für die Olefine 160 K, für die Acetylenreihe etwa — 70 K. Hierbei ist davon abgesehen, dass auch isomere Verbindungen derselben Reihe sicherlich nicht völlig gleiche Verbrennungswärmen besitzen werden, wiewohl die Unterschiede meist sehr gering sind, sowie dass auch der Faktor B von Reihe zu Reihe geringe Unterschiede zeigt.

### § 3. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. **Methoden.** Die Bestimmung der Bildungswärme der Chlorverbindungen der Alkoholradikale ist eine schwierige Aufgabe, die erst vor kurzer Zeit befriedigend gelöst wurde. Dieselben verbrennen, wenn sie viel Wasserstoff enthalten, bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs zu Kohlensäure und Wasser während das Chlor zum grössten Teile in Chlorwasserstoff übergeht. Ein kleiner Teil desselben wird indessen in freiem Zustande entbunden. Genügt aber der Wasserstoff in der Verbindung nicht, um mit dem vorhandenen Chlor Chlorwasserstoff zu bilden, so lässt sich, wie Thomsen<sup>1)</sup> gezeigt hat, die Verbrennung in gleicher Weise realisieren, wenn man die Chlorverbindung durch einen Strom überschüssigen Wasserstoffs vergast. Auf diese Weise hat Thomsen sogar wasserstofffreie Verbindungen, wie Perchlormethan und Perchloräthan verbrennen können.

Die Versuche sind weit verwickelter auszuführen und zu berechnen, als die früher besprochenen. Thomsen beschickt den Innenraum der Verbrennungskammer mit etwas Wasser, von welchem ein grosser Teil des gebildeten Chlorwasserstoffs, sowie Spuren von Chlor gelöst werden; beide werden nach dem Versuch analytisch bestimmt. Die Gase, aus

<sup>1)</sup> Th. U. II, 339.



Kohlensäure, überschüssigem Sauerstoff, Chlor und etwas Chlorwasserstoff bestehend, werden durch Jodkalium (in Pulver und in Lösung) geleitet, wo sie Chlor und Chlorwasserstoff abgeben, die beide bestimmt werden; alsdann gehen sie durch Kalilauge, welche die Kohlensäure aufnimmt.

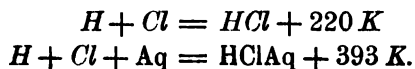
Bei jedem Versuch wird die verbrannte Gewichtsmenge des Stoffes mit den gefundenen Mengen von Chlor und Kohlenstoff verglichen, wodurch man sowohl eine Kontrolle für die Vollständigkeit der Verbrennung wie für die richtige Zusammensetzung der untersuchten Substanz hat.

Bei der Berechnung der Verbrennungswärme muss auf die Anteile des Chlors, die als Chlorwasserstofflösung im Kalorimeter bleiben, die als Chlorwasserstoffgas entweichen, und die als freies Chlor ausgeschieden werden, Rücksicht genommen werden. Die Ausführung der Rechnungsoperationen ist verwickelt, bietet aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten, weshalb ich behufs genauer Kenntnisnahme derselben auf das Original<sup>1)</sup> verweise.

Die nachstehend mitgeteilten Verbrennungswärmen chlorhaltiger Verbindungen sind auf die Überführung des Kohlenstoffs in Kohlensäure, des Chlors in Chlorwasserstoff und des übrigen Wasserstoffs in flüssiges Wasser bezogen.

Berthelot und Ogier<sup>2)</sup> haben gleichfalls Halogenverbindungen durch Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe untersucht, indem sie nach der Verpuffung und Wärmemessung die gebildeten Gase nach den Methoden der gasometrischen Analyse bestimmten. Später<sup>3)</sup> haben Berthelot und Matignon die Verbrennung bei Gegenwart einer verdünnten Lösung von arseniger Säure ausgeführt, wodurch das Auftreten von freiem Chlor vermieden wird (vgl. S. 348). Die Ergebnisse ihrer Messungen werden an passender Stelle mitgeteilt werden.

Der Bequemlichkeit wegen seien die auf Chlorwasserstoff bezüglichen Zahlen hier wiederholt



2. Chlormethyl. Die Verdampfungswärme des Chlormethyls bestimmte Chappuis<sup>4)</sup> zu 969 cal. pro Gramm bei 0°; die molekulare

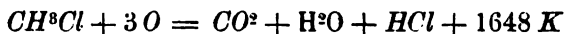
<sup>1)</sup> Th. U. II, 339 und IV, 77, speziell 82.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 217. 1881.

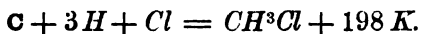
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 507. 1891.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 510. 1888.

Dampfwärme ist demnach 48.9 *K*. Thomsen fand<sup>1)</sup> in zwei Versuchsreihen die Verbrennungswärme gleich 1646 und 1649, Mittel 1648 *K*. Aus



folgt die Bildungswärme



Für konstantes Volum beträgt sie [192] *K*.

Berthelot und Ogier<sup>2)</sup> geben für die Verbrennungswärme unter konstantem Druck den kleineren Wert 1565 *K*, aus dem sich die Bildungswärme 281 und [275] *K* ergibt.

3. **Chloräthyl.** Thomsen stellte den Stoff aus Alkohol und Phosphorpentachlorid dar und befreite ihn durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure möglichst von Äther, von dem indessen noch 0.0080 Mol. beigemischt blieben; bei der Berechnung wurde darauf Rücksicht genommen. Die Verbrennungswärme ergab sich zu 3219 *K*, die Bildungswärme wird daher 253, resp. [242] *K*.

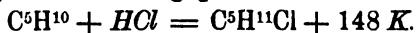
Berthelot und Ogier (l. c.) fanden nach der Explosionsmethode 3269 *K* für konstanten Druck.

Die Dampfwärme ist von Regnault zu 64.5 *K* bestimmt worden.

4. **Chlorpropyl.** Thomsen hat (l. c.) die Verbrennungswärme des Propylchlorids zu 4802 *K* bestimmt, woraus die Bildungswärme 296 und [278] *K* folgt.

5. **Chlorisobutyl.** Von demselben ist die Verbrennungswärme zu 6379 *K* gefunden worden; die Bildungswärme ergibt sich zu 345 und [322] *K*.

6. **Chloramyl.** Die Verbrennungswärme dieses Stoffes ist nicht gemessen worden, doch lässt sich die Bildungswärme des aus Amylen und Chlorwasserstoff entstehenden sekundären Chlorids, des sogenannten Chlorwasserstoffamylens von Wurtz aus den Versuchen von Berthelot<sup>3)</sup> ableiten. Derselbe brachte in einem Hohlraum innerhalb des Kalorimeters dünne Glaskugeln, mit sehr konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und mit Amylen gefüllt, zusammen und zerbrach dieselben, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hatte. Die Einzelheiten der Versuche fehlen; als Endergebnis wird angegeben



Um die Reduktion auf den Gaszustand durchzuführen, hat Berthelot später<sup>4)</sup> die erforderlichen Konstanten bestimmt. Die Molekulärwärme der Verbindung ergab sich zu 0.426 *K* zwischen 10° und 86°,

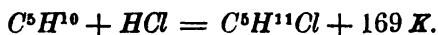
<sup>1)</sup> Th. U. IV, 87.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 217. 1881.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 137. 1879.

die Dampfwärme zu 60 *K*. Daraus folgt für die Reaktion zwischen den gasförmigen Verbindungen



Da die Bildungswärme des gasförmigen Amylens (S. 377) 54 *K* beträgt, so folgt für die des sekundären Amylchlorids 443 und [428] *K*.

**7. Allgemeines.** Die Verbrennungswärmen der homologen Chloride zeigen dieselben konstanten Unterschiede, wie die Kohlenwasserstoffe. Wir haben

|               |               | Diff.         |
|---------------|---------------|---------------|
| Chlormethyl   | 1648 <i>K</i> | 1571 <i>K</i> |
| Chloräthyl    | 3219 „        | 2 × 1577 „    |
| Chlorpropyl   | 4802 „        | 3 × 1577 „    |
| Chlorisobutyl | 6379 „        |               |

Die Unterschiede sind sehr konstant und haben den gleichen Wert wie die früher gefundenen.

Der Reihe schliesst sich indessen das sekundäre Amylchlorid nicht an, dessen Bildungswärme 443 *K* beträgt, während sie nach der Analogie etwa 390 *K* betragen müsste. Es macht sich hier somit ein Einfluss der Konstitution geltend, da ein Versuchsfehler von diesem Betrage nicht wahrscheinlich ist.

Die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor nach der allgemeinen Gleichung  $R'H + 2 Cl = R'Cl + HCl$  entwickelt Wärme, und zwar bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen in fast gleicher Menge, durchschnittlich 240 *K*, wie aus den Bildungswärmen leicht berechnet werden kann.

**8. Vinylchlorid.** Ein aus Äthylenchlorid und alkoholischem Kali gewonnenes Präparat gab Thomsen<sup>1)</sup> bei der Verbrennung 2862 *K*; es folgt daher die Bildungswärme — 73 und — [79] *K*.

**9. Monochlorpropylen.** Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton wurde Monochlorpropylen,  $CH^3.CCl = CH^2$ , neben Dichloraceton,  $CH^3CCl^2.CH^3$ , erhalten, die durch Destillation getrennt wurden. Die Verbrennungswärme fand Thomsen (l. c. 97) gleich 4412, die Bildungswärme daher 3 und — [9] *K*.

Das isomere Allylchlorid,  $CH^2 = CH - CH^2Cl$  gab sehr naheliegende Zahlen, 4425 *K* für die Verbrennungs- und — 10, resp. — [22] *K* für die Bildungswärme.

Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen der Homologen ist 1550 *K* und 1573 *K*, hat also den gewöhnlichen Wert.

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 95.

10. **Methylenchlorid.** Von Berthelot und Ogier<sup>1)</sup> wird die Verbrennungswärme des Methylenchlorids, nach der Explosionsmethode bestimmt, zu 1068 und [1073] *K* angegeben. Die Bildungswärme wird dementsprechend 315 und [310] *K*. Dieselben Autoren geben die Molekularwärme zwischen 15° und 40° zu 0.232 *K*, die Dampfwärme zu 64.0 *K* an.

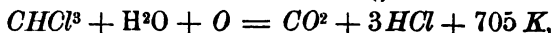
11. **Äthylenchlorid.** Thomsen hat (l. c. 103) diesen Stoff verbrannt und 2720 *K* gefunden. Die Bildungswärme folgt daraus zu 289 und [277] *K*. Das isomere Äthylidenchlorid,  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , giebt nach demselben die Verbrennungswärme 2721 *K* und die Bildungswärme 288 und [276] *K*. Die Zahlen fallen ganz mit denen für Äthylenchlorid zusammen.

Auch Berthelot und Ogier haben (l. c. 227) die Verbrennungswärme des Äthylidenchlorids bestimmt und gleich 2671 *K* für konstanten Druck gefunden. Desgleichen haben die Autoren die Molekularwärme zu 0.312 *K* zwischen 13° und 50°, die Dampfwärme zu 66.3 *K* beim Siedepunkt gefunden.

12. **Dichloraceton.** Der Stoff war neben Monochlorpropylen aus Aceton und Phosphorpentachlorid erhalten worden; Thomsen fand für die Verbrennung 4295 *K*, so dass sich die Bildungswärme auf 340 und [322] *K* stellt.

Die Unterschiede der Verbrennungswärmen der Homologen sind 1652 und 1574 *K*. Die erste Zahl, welche mit Benutzung von Berthelot und Ogiers Bestimmung am Methylenchlorid erhalten ist, weicht von der Regel ab, die zweite, aus Thomsens Messungen abgeleitete stimmt dagegen gut; die ersteren Autoren haben wie gewöhnlich im Verhältnis zu Thomsen kleinere Werte gefunden.

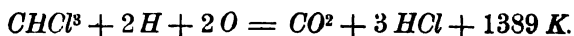
13. **Chloroform.** Thomsen<sup>2)</sup> vergaste Chloroform aus Chloralhydrat mit Wasserstoff und erhielt die Verbrennungswärme



woraus  $\text{C} + \text{H} + 3\text{Cl} = \text{CHCl}_3 + 215 \text{ K}$

folgt; für konstantes Volum beträgt die Bildungswärme [209] *K*.

Statt wie Thomsen den zur Bildung von Chlorwasserstoff nötigen Wasserstoff als verbrannt in die Gleichung einzuführen, kann man ihn anschaulicher als frei ansehen, es ist dann

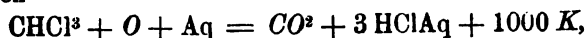


An der Bildungswärme ändert sich natürlich nichts.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 225. 1881.

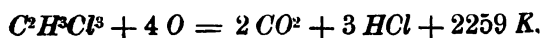
<sup>2)</sup> Th. U. IV, 108.

Berthelot und Matignon<sup>1)</sup> verbrannten Chloroform in der Bombe und erhielten



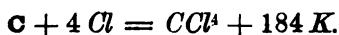
indem sie die Verbrennung bei Gelegenheit eines Überschusses von Wasser erfolgen liessen. Die Bildungswärme wird 439 K; der Unterschied gegen den Wert von Thomsen ist enorm und viel grösser als die Verdampfungswärme.

14. **Monochloräthylenchlorid.** Der Körper  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_2$  gab bei der Verbrennung, für welche Vergasung durch Wasserstoff erforderlich war



Daraus folgt die Bildungswärme 287 und [275] K.

15. **Kohlenstofftetrachlorid.** Dieser wasserstofffreie Körper beansprucht, um nach Thomsens Methode verbrannt zu werden, eine grosse Menge Wasserstoff, wodurch die entsprechende Korrektur am Resultat einen erheblichen Wert erlangt. In vier Versuchen fand Thomsen<sup>2)</sup> die Bildungswärme zwischen 179 und 193 K; das Mittel ist



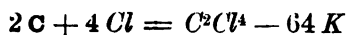
Für konstantes Volum ist der Wert [178] K.

16. **Perchloräthan.** Berthelot und Matignon<sup>3)</sup> verbrannten diese Verbindung in der Bombe, wie das Chloroform (§ 14), und fanden



Die Bildungswärme ergibt sich hieraus gleich 883 und [866] K.

17. **Perchloräthylen.** Für diesen Stoff gilt das beim Perchlormethan bemerkte gleichfalls. Die Bildungswärme wurde von Thomsen gefunden (l. c. 356)



oder — [69] K für konstantes Volum.

Berthelot und Matignon<sup>4)</sup> bestimmten die Verbrennungswärme für die Bildung von gelöstem Chlorwasserstoff aus dem Chlor auf 1812 K, woraus die Bildungswärme der flüssigen Verbindung gleich 280, resp. 292 K folgt. Es zeigt sich gegen die Zahl von Thomsen wie beim Chloroform ein ungemein grosser, die Verdampfungswärme weit übertreffender Unterschied.

18. **Bromverbindungen.** Bei der Verbrennung bromhaltiger Stoffe werden nur 10 bis 25 Prozent des Broms als Bromwasserstoff ausge-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 518. 1891.

<sup>2)</sup> Th. U. II, 353.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 518. 1891.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 518. 1891.

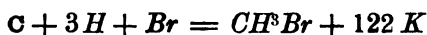
schieden. Der übrige Anteil wird als freies Brom teils vom Wasser des Kalorimeters zurückgehalten, teils durch den Gasstrom fortgeführt; beide werden analytisch bestimmt.

Die Rechnung wird so geführt, dass Kohlenstoff in Kohlensäure, Wasserstoff in Wasser übergeführt und Brom in freiem Zustande gasförmig ausgeschieden gedacht wird.

19. **Brommethyl.** Thomsen hat<sup>1)</sup> Brommethyl mit Sauerstoff gemischt und in einer Sauerstoffatmosphäre verbrennen lassen. In zwei Versuchen wurde der Mittelwert erhalten



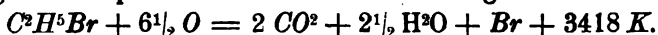
Daraus folgt



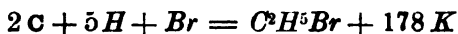
und für konstantes Volum [116] *K*.

Auch Berthelot und Ogier<sup>2)</sup> haben Brommethyl nach der Explosionmethode untersucht und die Verbrennungswärme gleich 1804 *K*, wie gewöhnlich kleiner als Thomsen, gefunden.

20. **Bromäthyl.** Das wie gewöhnlich dargestellte Produkt enthält auch bei konstantem Siedepunkt etwas Äther, welchen Thomsen durch Schütteln mit Schwefelsäure fast völlig entfernen konnte. Nach Anbringung der entsprechenden Korrektur wurde gefunden



Die Bildungswärme ist demnach



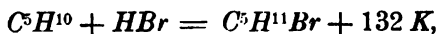
und [166] *K* für konstantes Volum.

Berthelot und Ogier (l. c. 220) fanden die Verbrennungswärme des Bromäthyls gleich 3295 *K*.

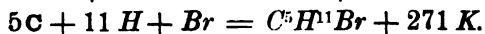
Der erste hat<sup>3)</sup> die Dampfwärme zu 67.2 *K* gemessen.

21. **Brompropyl.** Thomsens Präparat siedete bei 70°9 und gab die Verbrennungswärme 4993 *K*, somit die Bildungswärme 228 und [211] *K*.

22. **Bromamyl.** Berthelot<sup>4)</sup> hat festgestellt, dass bei der Verbindung von Bromwasserstoff und Amylen zu sekundärem Amylbromid 152 *K* frei werden. Da die Molekularwärme der Verbindung zwischen 12° und 87° gleich 0.433 *K* und die Dampfwärme gleich 73 *K* gefunden wurde<sup>5)</sup>, so ergibt sich



woraus



<sup>1)</sup> Th. U. IV, 116.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 137. 1879.

<sup>3)</sup> ib. (5) 17, 137. 1879.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 28, 217. 1881.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.

23. **Allylbromid.** Die Verbrennungswärme ist von Thomsen (l. c. 121) gleich 4621 *K* gefunden worden; daraus folgt die Bildungswärme

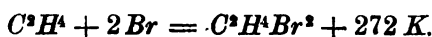


Bei konstantem Volum ist sie — [96] *K*.

24. **Äthylenbromid** ist von Berthelot<sup>1)</sup> im Kalorimeter aus Äthylen und Brom erzeugt worden; dabei fand eine Wärmeentwicklung von 293 *K* statt



Später<sup>2)</sup> bestimmte derselbe die Molekularwärme zwischen 8° und 95° zu 0.343 *K* und die Dampfwärme beim Siedepunkt zu 82.3 *K*. Daraus folgt für den gasförmigen Zustand aller Stoffe die Verbindungswärme



Da die Bildungswärme des Äthylens — 122 *K* beträgt, so folgt für die des Äthylenbromids



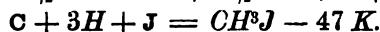
25. **Jodverbindungen.** Jodverbindungen verbrennen glatt zu Kohlensäure und Wasser, während das Jod sich als solches ausscheidet; Jodwasserstoff bildet sich auch nicht in Spuren.

Thomsen hat seine Resultate auf festes Jod berechnet. Will man sie des Vergleiches wegen auf gasförmiges Jod auswerten, so sind 54 *K* abzuziehen.

26. **Jodmethyl.** Thomsen erhielt bei der Verbrennung in seinem Apparat die Verbrennungswärme 2015 *K*; Berthelot und Ogier<sup>3)</sup> haben nach der Explosionsmethode nur 1877 *K* gefunden. Aus Thomsens Zahlen



folgt



Für konstantes Volum kommt — [50] *K*. Bezogen auf gasförmiges Jod werden die Zahlen + 7 und + [4] *K*.

27. **Jodäthyl.** Thomsen verbrannte Jodäthyl wie gewöhnlich und erhielt als Verbrennungswärme 3592 *K*; die Bildungswärme ist daher 3 und — [6] *K*. Berthelot und Ogier<sup>4)</sup> haben die Bildungswärme des Jodäthyls bestimmt, indem sie dasselbe durch Brom zersetzten. Es fand, bezogen auf festes Jod, eine Wärmeentwicklung von 98 *K* statt, und um ebensoviel muss daher die Bildungswärme kleiner sein, als die des Bromäthyls. Da die letztere 178 *K* beträgt, so folgt mit Rücksicht

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 296. 1876.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 217. 1881.

<sup>3)</sup> ib. 17, 137. 1879.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 220. 1881.

auf die Dampfwärme des Broms, 52 *K*, die Bildungswärme des Jodäthyls gleich 8 *K*, in guter Übereinstimmung mit Thomsens Messung.

28. **Jodamyl.** Aus Amylen und Jodwasserstoff stellte Berthelot<sup>1)</sup> sekundäres Amyljodid dar. Die Wärmetönung ist für den flüssigen Zustand (Jodwasserstoff gasförmig) 176 *K*, für den gasförmigen, da die Molekularwärme 0.434 *K* zwischen 11° und 97°, und die Dampfwärme 94 *K* beim Siedepunkt beträgt<sup>2)</sup>, 106 *K*. Indessen ist diese Zahl zu klein, da, wie aus der Dampfdichte hervorgeht, das „Jodwasserstoff-Amylen“ bereits beim Siedepunkte teilweise zersetzt ist.

**Allgemeines.** Beim Vergleich der Bildungswärmen entsprechender Chlor-, Brom- und Jodverbindungen findet man annähernd konstante Unterschiede, wie die nachstehende Tabelle aufweist:

|         | -chlorid     | Diff.       | -bromid      | Diff.        | -jodid      |
|---------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| Methyl- | 220 <i>K</i> | 78 <i>K</i> | 142 <i>K</i> | 192 <i>K</i> | 28 <i>K</i> |
| Äthyl-  | 296 „        | 78 „        | 218 „        | 197 „        | 99 „        |
| Propyl- | 360 „        | 69 „        | 291 „        | — „          | — „         |
| Allyl-  | 59 „         | 74 „        | — 15 „       | — „          | — „         |

Die unter Diff. stehenden Unterschiede der Bildungswärmen der Bromide und Jodide gegen die Chloride erweisen sich als ziemlich konstant, eine Bemerkung, welche schon Berthelot gemacht hat. Die Unterschiede sind viel kleiner, als die zwischen den Bildungswärmen der entsprechenden Wasserstoffsäuren, so dass Brom und Jod gegen Chlor in den organischen Verbindungen relativ stärker gebunden sind, als in ihren Wasserstoffverbindungen.

Die Substitution des Wasserstoffs durch Brom unter Bildung von Bromwasserstoff bringt, wie aus den Bildungswärmen berechnet werden kann, nur eine geringe Wärmeentwicklung hervor, 50 bis 80 *K*. Bei der Einwirkung des reinen Broms auf die Kohlenwasserstoffe erfolgt auch keine erhebliche Einwirkung, sofort aber, wenn ein „Überträger“, am besten Eisenchlorid, hinzugefügt wird. Die Wärmetönung des gesamten Vorganges wird dadurch keine andere, ein neuer Beweis, dass diese für den Verlauf der chemischen Vorgänge keineswegs die massgebende Bedeutung hat, die ihr vielfach zugeschrieben wird.

Die Substitution von Wasserstoff durch Jod würde 180 bis 190 *K* absorbieren, sie erfolgt nicht ohne die Mitwirkung eines Hilfsstoffes, wie Jodsäure oder Quecksilberoxyd.

Die inverse Substitution, oder der Ersatz der Halogene durch Wasserstoff entwickelt eine beträchtliche Wärmemenge. Denkt man

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 295. 1876.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 137. 1879.



sich<sup>1)</sup> in einen Kohlenwasserstoff erst Chlor eingeführt, und dann wieder durch Wasserstoff herausgenommen, so ist die Summe beider Warmwirkungen gleich der Bildungswärme von zwei Atomen Chlorwasserstoff; dasselbe gilt für die anderen Halogene. Nach dieser Methode berechnet sich die Reaktionswärme für Chlorverbindungen zu 190 bis 200 *K*, für Bromverbindungen zu 160 bis 190 *K*, für Jodverbindungen zu 170 bis 180 *K*. Es sind annähernd gleiche Zahlen.

#### § 4. Alkohole.

1. **Allgemeines.** Indem in den Kohlenwasserstoffen Hydroxyl für Wasserstoff eintritt, entstehen Alkohole. Sie enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnis, wie die Stammsubstanzen, und dazu ein oder mehrere Atome Sauerstoff, und stellen somit gewissermassen eine erste Stufe der Verbrennung dar. Dadurch wird ihre eigene Verbrennungswärme kleiner und ihre Bildungswärme grösser als die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Das alkoholische Hydroxyl ist kein besonders aktives, denn es giebt nur wenig Reaktionen, die sich an demselben in kurzer Zeit und bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen. Demgemäss müssen die meisten Reaktionswärmen, die bei den Umwandlungen in dieser Körperklasse auftreten, auf dem Umwege der Verbrennungswärmen ermittelt werden. Letztere sind dagegen sehr leicht zu bestimmen, da die Alkohole sich meist gut und russfrei verbrennen lassen.

2. **Methylalkohol.** Die Molekularwärme des flüssigen Methylalkohols ist 0.210 (Reis), 0.216 (de Heen), die des Dampfes 0.146 *K*; die Dampfwärme beim Siedepunkt 84.4 *K* (Andrews), 84.5 *K* (Favre und Silbermann).

Die Verbrennungswärme ist zuerst von Grassi<sup>2)</sup> bestimmt worden; derselbe fand 1869 *K*; später haben Favre und Silbermann<sup>3)</sup> dieselbe gemessen; sie geben 1698 *K* an. Endlich hat Thomsen<sup>4)</sup> die Verbrennungswärme des dampfförmigen Stoffes gleich 1822 *K* gefunden.

Aus  $CH^4O + 3O = CO^2 + 2H^2O + 1822\ K$

folgt  $C + 4H + O = CH^4O + 488\ K$ .

Bei konstantem Volum beträgt die Bildungswärme [479] *K*.

Die Verbrennungswärme von sehr sorgfältig gereinigtem, insbesondere von Wasser befreitem Methylalkohol bestimmte Stohmann<sup>5)</sup> in der kalorimetrischen Bombe zu 1706 [1703] *K*. Die Zahl kommt der von Favre und Silbermann sehr nahe.

<sup>1)</sup> Thomsen, Th. U. IV, 372.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. 8, 170. 1845.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 434. 1852.

<sup>4)</sup> Th. U. IV, 157.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 40, 341. 1889.

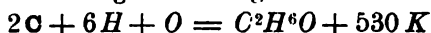
Beim Auflösen von Natrium in einem Überschuss von Methylalkohol werden nach de Forcrand<sup>1)</sup> 482 *K* frei. Die Lösungswärme des festen Natriummethylats in Wasser beträgt 119 *K*, in Methylalkohol 150 *K*.

Die Lösung des Kaliums<sup>2)</sup> in einem Überschuss von Methylalkohol entwickelt 509 *K*, die des Lithiums 551 *K*. Die Zahlen stehen denen nahe, die sich bei der Wirkung dieser Metalle auf Wasser ergeben, nämlich  $\text{Na} = 434 \text{ K}$ ,  $\text{K} = 481 \text{ K}$ ,  $\text{Li} = 491 \text{ K}$ , sind aber alle merklich grösser. Die Unterschiede sind nicht gleich.

Kaliummethylat<sup>3)</sup> löst sich in Wasser mit einer Entwicklung von 118 *K*.

3. Äthylalkohol. Flüssiger Alkohol hat die Molekularwärme 0.303 (Reis), 0.299 (de Heen), gasförmiger 0.2085 (Regnault). Die Dampfwärme ist von Regnault ausführlich für verschiedene Drucke und Temperaturen gemessen worden; bei der Siedetemperatur beträgt sie in unseren Einheiten 98 *K*.

Für die Verbrennungswärme liegen Angaben von Dulong<sup>4)</sup>, Grassi<sup>5)</sup>, Favre und Silbermann<sup>6)</sup>, Andrews<sup>7)</sup> und Thomsen<sup>8)</sup> vor; dieselben betragen in unseren Einheiten folgeweise 3208, 3018, 3309, 3154 und 3405 *K*. Die ersten vier Werte beziehen sich auf flüssigen, der letzte auf gasförmigen Alkohol. Thomsens Wert stimmt nach der Umrechnung auf den flüssigen Zustand bestens mit dem von Favre und Silbermann überein. Die Bildungswärme ergibt sich



und für konstantes Volum [515] *K*.

Die Wärmeentwicklung bei der Vermischung von Alkohol mit Wasser ist mehrfach von Favre<sup>9)</sup> und insbesondere von Dupré und Page<sup>10)</sup> untersucht worden, ohne dass irgend welche bemerkenswerte Ergebnisse zu verzeichnen wären; die letztgenannten Autoren haben ausserdem eine Reihe anderer Eigenschaften der Gemische mit gleichem negativen Erfolge gemessen. Bussy und Buignet<sup>11)</sup> teilen Messungen der bald positiven, bald negativen Wärmewirkungen mit, die bei der Vermischung von Alkohol mit verschiedenartigen Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther erfolgen.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Alkohol wird das Wasserstoffatom des Hydroxyds ersetzt, und es entsteht das dem Natrium-

<sup>1)</sup> C. r. 100, 1500. 1884.

<sup>2)</sup> C. r. 101, 318. 1885.

<sup>3)</sup> C. r. 103, 1263. 1886.

<sup>4)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>5)</sup> J. pharm. (3) 8, 170. 1845.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 484. 1852.

<sup>7)</sup> Phil. Mag. (3) 32, 321. 1848.

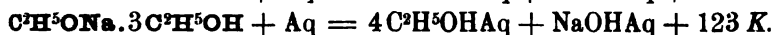
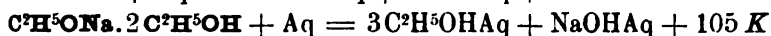
<sup>8)</sup> Th. U. IV, 159.

<sup>9)</sup> C. r. 51, 316. 1860.

<sup>10)</sup> Pogg. Erg. 5, 221 aus Phil. trans. 1869. 591.

<sup>11)</sup> C. r. 64, 330. 1867.

hydroxyd analoge Natriumalkoholat. Die Bildungswärme desselben, so wie der Alkoholverbindungen des Alkoholats ist von de Forcrand<sup>1)</sup> festgestellt worden, welcher fand



Die Lösungswärme des Alkohols ist 25 K, und in verdünnten Lösungen übt Natron auf denselben keine thermische Einwirkung aus. Auf festes Natron und wasserfreien Alkohol bezogen, sind die Reaktionswärmen — 11, + 69 und + 76 K. Die erste Zahl ist klein, so dass Wasser und Alkohol sich bei den entsprechenden Reaktionen ohne wesentliche thermische Änderung vertreten können.

Baryumalkoholat gab bei der Auflösung in Wasser 198 K, so dass der Bildung desselben aus Baryumoxyd und Alkohol eine Wärmeentwicklung von 172 K entspricht. Die Reaktion zwischen Alkohol und dem Hydroxyd würde — 50 K brauchen.

4. Propyl- und Isopropylalkohol. Die Molekularwärme im flüssigen Zustande ist gleich 0.396 bis 0.405 K gefunden worden; für die übrigen thermischen Konstanten sind keine Angaben bekannt.

Die Verbrennungswärme des flüssigen Alkohols ist von Luginin<sup>2)</sup> gleich 4803 K gefunden worden; Thomsen<sup>3)</sup> giebt für gasförmigen 4986 K. Der Unterschied ist zu gross, um allein der Dampfwärme zugeschrieben werden zu können.

Beide Autoren haben auch den sekundären oder Isopropylalkohol verbrannt und 4783, resp. 4933 K gefunden. Die Verbrennungswärme erweist sich übereinstimmend als der des normalen Alkohols nahe kommend, jedoch etwas kleiner.

Berthelot<sup>4)</sup> hat die Lösungswärmen der beiden Alkohole in Wasser zu + 30.5 und 34.5 K bestimmt.

5. Butylalkohol. Die Molekularwärme im flüssigen Zustande beträgt 0.470 bis 0.509 K. Von Luginin und Thomsen (l. c.) ist der primäre Isobutylalkohol verbrannt worden; die Ergebnisse sind 6367 K (flüssige Substanz) und 6585 K (gasförmiger Alkohol); nach der letzten Zahl wird die Bildungswärme 602 und [575] K.

Für das tertiäre Trimethylkarbinol giebt Luginin<sup>5)</sup> 6328 K, bezogen auf den festen Zustand. Die gasförmige Verbindung entwickelt

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 132. 1884.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 140. 1880.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 160.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 313. 1876.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 25, 142. 1882.

nach Thomsen<sup>1)</sup> 6413 *K*. Während also Luginin die Verbrennungswärme nur wenig abweichend von der des primären Alkohols findet, zeigt sich bei Thomsen ein Unterschied von 172 *K*. Nach den Zahlen des letzteren ergibt sich die Bildungswärme des Trimethylkarbinols zu 774 und [747] *K*.

6. **Amylalkohol.** Die Molekularwärme ist 0.555 bis 0.605 *K*, die Dampfwärme beim Siedepunkt 107 *K* (Favre und Silbermann); die Werte gelten für den Gärungsalkohol.

Gärungsamyalkohol ergab nach Favre und Silbermann<sup>2)</sup> die Verbrennungswärme 7888 *K*, nach Luginin<sup>3)</sup> 7939 *K* im flüssigen Zustande, im gasförmigen nach Thomsen (l. c. 163) 8201 *K*; daraus folgt die Bildungswärme 612 und [580] *K* nach Thomsen, 874 und [842] *K* nach Luginin.

Das tertiäre Dimethyläthylkarbinol ist von Luginin und Thomsen (l. c.) verbrannt worden; der erstere erhielt 7885 *K* für feste, der letztere 8105 *K* für gasförmige Substanz. Die Zahlen von Luginin stimmen wiederum für beide Verbindungen, während Thomsen wie bei den Butylalkoholen die Verbrennungswärme der tertiären Verbindung kleiner, ihre Bildungswärme also grösser findet.

Die Lösungswärme des Amylalkohols wird von Berthelot<sup>4)</sup> zu + 26 *K* angegeben. Favre<sup>5)</sup> hat die Wärmewirkungen bei der Vermischung mit Äthylalkohol gemessen.

7. **Alkoholate.** Berthelot hat sich überzeugt, dass beim Vermischen von Äthylalkohol und Alkalien in verdünnter Lösung keine Wärmetönung, also auch keine Wechselwirkung erfolgt. De Forcrand<sup>6)</sup> hat ein gleiches Verhalten bei den anderen Alkoholen, vom Methyl- bis zum Amylalkohol nachgewiesen. Weiter hat derselbe die Wärmeentwicklung beim Auflösen von Kalium, Natrium und Lithium in den Alkoholen untersucht und folgende Zahlen gefunden, die für einen grossen Überschuss des Alkohols gelten:

|                 | K   | Na  | Li   |
|-----------------|-----|-----|------|
| Methylalkohol   | 509 | 480 | 551  |
| Äthylalkohol    | 493 | 447 | 515  |
| Propylalkohol   | 477 | 424 | —    |
| Isobutylalkohol | 419 | —   | —    |
| Amylalkohol     | 452 | —   | —    |
| (Wasser         | 478 | 431 | 488) |

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 163.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 429. 1852.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 140. 1880.

<sup>4)</sup> C. r. 82, 247. 1876.

<sup>5)</sup> C. r. 59, 783. 1864.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 445. 1887.

Zum Vergleich sind die Zahlen für die Wirkung des Wassers auf die Metalle beigeschrieben; sie kommen den anderen, wie man sieht, ziemlich nahe.

Die festen Alkoholate zeigen folgende Lösungswärmen in Wasser:

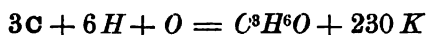
|         | Methylat | Äthylat | Propylat | Isobutylat | Amylat |
|---------|----------|---------|----------|------------|--------|
| Natrium | 119 K    | 135 K   | 134 K    | 142 K      | 142 K  |
| Kalium  | 117 „    | 147 „   | 149 „    | 172 „      | 140 „  |

Ätzkali löst sich in Wasser mit 133 K, Ätznatron mit 99 K.

8. **Höhere Alkohole.** Die Molekularwärme des Caprylalkohols;  $C^{18}H^{36}O$ , beträgt 0.768 bis 0.875 K. Seine Verbrennungswärme ist von Luginin<sup>1)</sup> zu 12621 K bestimmt worden.

Favre und Silbermann<sup>2)</sup> geben die Schmelzwärme des Cetylalkohols,  $C^{16}H^{34}O$ , zu 71 K, seine Verbrennungswärme zu 25880 K an. Stohmann<sup>3)</sup> ist zu einem naheliegenden Wert, 25042 K, nach seiner Kaliumchloratmethode gelangt.

9. **Ungesättigte Alkohole.** Allylalkohol ist von Thomsen dreimal zu verschiedenen Zeiten untersucht worden<sup>4)</sup>; die Verbrennungen ergaben in den drei Reihen die Mittelwerte 4653, 4660, 4644 und 4642 K; das allgemeine Mittel ist 4648 K. Daraus folgt die Bildungswärme



und bei konstantem Volum [216] K, beide für dampfförmige Substanz gültig.

Luginin<sup>5)</sup> verbrannte flüssigen Allylalkohol und fand die Verbrennungswärme 4427 K. Der Unterschied von 221 K ist viel grösser, als die mutmassliche Dampfwärme.

Von Luginin sind ferner<sup>6)</sup> folgende ungesättigte Alkohole verbrannt worden

|                                        | Verbrennungswärme |
|----------------------------------------|-------------------|
| Allyldimethylcarbinol, $C^8H^{12}O$    | 9140 K            |
| Allyldipropylcarbinol, $C^{10}H^{20}O$ | 15449 „           |
| Allylvinylcarbinol, $C^6H^{10}O$       | 7532 „            |
| Diallylmethylcarbinol, $C^8H^{14}O$    | 12014 „           |

Endlich hat Thomsen (l. c. 168) Propargylalkohol, den er von L. Henry erhalten hatte, in zwei Versuchsreihen untersucht, indem er einerseits Wasserstoff, andererseits sauerstoffreiche Luft zur Vergasung

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 25, 140. 1822.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 435. 1852.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. (2) 31, 303. 1885.

<sup>4)</sup> Th. U. IV, 165.

<sup>5)</sup> C. r. 91, 297. 1880.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 384. 1881.

benutzte. Die Verbrennungswärme wurde gleich 4314 und 4311  $K$  gefunden: die Bildungswärme folgt daraus



und bei konstantem Volum — [127]  $K$ .

10. **Zwei- und dreiwertige Alkohole.** Äthylenglycol ist von Thomsen<sup>1)</sup> untersucht worden; die Verbrennungswärme ergab sich zu 2981  $K$ . Denselben Stoff hat Luginin<sup>2)</sup> in flüssigem Zustande mit dem Resultat 2833  $K$  verbrannt. Derselbe<sup>3)</sup> hat noch folgende Bestimmungen gemacht:

|                               | Verbrennung | Bildung  |
|-------------------------------|-------------|----------|
| Propylenglycol $C^3H^6O^3$    | 4312 $K$    | 1249 $K$ |
| Isopropylenglycol $C^3H^8O^3$ | 4362 „      | 1199 „   |
| Pinacon $C^6H^{14}O^3$        | 8977 „      | 1462 „   |
| Glycerin $C^3H^8O^3$          | 3925 „      | 1586 „   |

Glycerin ist gleichfalls von Stohmann<sup>4)</sup> mit Kaliumchlorat verbrannt worden und hat 3972  $K$  ergeben, woraus die Bildungswärme 1589  $K$  folgt.

Derselbe<sup>5)</sup> fand mittels der Bombe die Verbrennungswärme des Glycerins gleich 3971, [3968]  $K$ , die des Äthylenglycols 2817, [2814]  $K$ <sup>6)</sup>.

11. **Alkoholate der mehrwertigen Reihe.** Die Metallderivate des Glycols sind von de Forcrand<sup>7)</sup> mit folgenden Ergebnissen untersucht worden. Mononatriumglycolat löst sich in Wasser mit 60  $K$ , während Glycol und Natron in verdünnter wässriger Lösung nur 3  $K$  entwickeln. Die Lösungswärme des Glycols in Wasser ist 17  $K$ . Das Glycolat verbindet sich mit einer weiteren Molekel Glycol; das Produkt hat die Lösungswärme 7  $K$ .

Ebenso kann sich das Natriumglycolat mit je einer Molekel einwertiger Alkohole verbinden; die Lösungswärmen der Methyl-, Äthyl- und Propylverbindung sind folgeweise + 20  $K$ , + 35  $K$  und + 27  $K$ .

Die Glycerinate der Alkalimetalle sind gleichfalls von de Forcrand<sup>8)</sup> untersucht worden. Halbnormale Lösungen von Glycerin und Kali oder Natron gaben beim Vermischen eine schwache Wärmeentwicklung von 4 bis 6  $K$ . Das Mononatriumglycerinat löst sich in Wasser mit 11  $K$ , das Kaliumglycerinat mit 2  $K$ . Diese schwachen Wärmetönungen stehen in auffälligem Gegensatze zu den erheblichen Grössen bei den einwertigen Alkoholen.

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 172.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 561. 1880.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 25, 143. 1882. u. C. r. 91, 297. 1880.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 31, 304. 1885.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 42, 369. 1889.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. 45, 327. 1892.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (6) 20, 433. 1890.

<sup>8)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 483. 1887.

Es sind von demselben Autor noch verschiedene Verbindungen des Kalium- und Natriumglycerinats mit einwertigen Alkoholen auf ihre Lösungs- und Bildungswärmen untersucht worden. Da kein ersichtliches Interesse an diesen Stoffen haftet, so mag hier der Hinweis genügen.

Die Schmelzwärme des Glycerins ist von Berthelot<sup>1)</sup> zu  $-39.1 K$  bestimmt; die Molekularwärme fand sich

zwischen  $14^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  gleich  $0.544 K$

„  $16^{\circ}$  „  $179^{\circ}$  „  $0.594$  „

„  $20^{\circ}$  „  $195^{\circ}$  „  $0.611$  „

12. **Mehrwertige Alkohole und Kohlehydrate.** Die hierher gehörigen Stoffe, welche für die Wärmeökonomie des Tierkörpers als Nahrungsmittel von Bedeutung sind, haben zunächst von Stohmann<sup>2)</sup> eine Untersuchung nach der Kaliumchloratmethode erfahren.

Später hat derselbe sie in ausgedehnter Weise mittels der kalorimetrischen Bombe bearbeitet. Sie sind inzwischen noch mehrfach Gegenstand thermochemischer Versuche gewesen; die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Verbrennungswärmen stelle ich nachstehend zusammen. Die zugehörige Literatur ist: Stohmann, J. pr. Ch. (2) 31, 285. 1885; — ib. 45, 305. 1892. Berthelot und Vieille, A. ch. ph. (6) 10, 456. 1886. Berthelot und Recoura, A. ch. ph. (6) 13, 304. 1888. Berthelot und Matignon (6) 21, 409. 1890.

|                                            | Stohmann |         | Berthelot |
|--------------------------------------------|----------|---------|-----------|
|                                            | I.       | II.     |           |
| Erythrit $C^4H^{10}O^4$                    | 5044 K   | 4971 K  | 5026 K    |
| Penterythrit $C^5H^{12}O^4$                | 6614 „   | — „     | — „       |
| Arabit $C^6H^{12}O^5$                      | 6120 „   | — „     | — „       |
| d-Mannit $C^6H^{14}O^6$                    | 7279 „   | 7169 „  | 7285 „    |
| Dulcit $C^6H^{14}O^6$                      | 7239 „   | 7113 „  | 7294 „    |
| Perseft $C^7H^{16}O^7$                     | 8361 „   | — „     | — „       |
| Arabinose $C^5H^{10}O^5$                   | 5583 „   | 5543 „  | 5571 „    |
| Xylose $C^5H^{10}O^5$                      | 5619 „   | — „     | 5607 „    |
| Rhamnose $C^6H^{12}O^5$                    | 7185 „   | — „     | — „       |
| Rhamnose, kryst. $C^6H^{12}O^5 \cdot H^2O$ | 7118 „   | — „     | — „       |
| Fucose $C^6H^{12}O^5$                      | 7122 „   | — „     | — „       |
| Dextrose $C^6H^{12}O^6$                    | 6737 „   | 6646 „  | 6772 „    |
| Galaktose $C^6H^{12}O^6$                   | 6699 „   | 6586 „  | — „       |
| Lävulose $C^6H^{12}O^6$                    | 6759 „   | — „     | — „       |
| Sorbinose $C^6H^{12}O^6$                   | 6686 „   | — „     | — „       |
| Saccharin $C^6H^{10}O^5$                   | 6569 „   | — „     | — „       |
| Rohrzucker $C^{12}H^{22}O^{11}$            | 13527 „  | 13222 „ | 13550 „   |
| Milchzucker $C^{12}H^{22}O^{11}$           | 13514 „  | 13259 „ | — „       |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 18, 396. 1879.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 31, 285. 1885.

|                                                     |                |                |                |
|-----------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Milchzucker, kryst. $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot H^2O$ | 13452 <i>K</i> | 13187 <i>K</i> | 13598 <i>K</i> |
| Maltose $C^{12}H^{22}O^{11}$                        | 13507 „        | — „            | — „            |
| Maltose, kryst. $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot H^2O$     | 13398 „        | — „            | — „            |
| Trehalose $C^{12}H^{22}O^{11}$                      | 13499 „        | — „            | — „            |
| Trehalose, kryst. $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 2H^2O$  | 13453 „        | — „            | — „            |
| Raffinose $C^{18}H^{32}O^{16}$                      | 20265 „        | 19797 „        | 20261 „        |
| Raffinose, kryst. $C^{18}H^{32}O^{16} \cdot 5H^2O$  | 20197 „        | — „            | — „            |
| Melezitose $C^{18}H^{34}O^{17}$                     | 20430 „        | — „            | — „            |
| Cellulose $C^6H^{10}O^5$                            | 6780 „         | 6717 „         | 6804 „         |
| Stärke $C^6H^{10}O^5$                               | 6775 „         | 6679 „         | 6849 „         |
| Dextrin $C^6H^{10}O^5$                              | 6662 „         | — „            | — „            |
| Inulin $C^{36}H^{62}O^{31}$                         | 40921 „        | 40293 „        | — „            |

Für Cellulose hat Gottlieb<sup>1)</sup> 6731 *K* gefunden. Berthelot<sup>2)</sup> hat ferner folgende Lösungswärmen gemessen

|                                      |                 |
|--------------------------------------|-----------------|
| Mannit, $C^6H^{14}O^6$               | — 46.4 <i>K</i> |
| Dulcit, $C^6H^{14}O^6$               | — 59.4 „        |
| Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6$        | — 22.5 „        |
| „ „ kryst. $C^6H^{12}O^6 \cdot H^2O$ | — 39.3 „        |
| Milchzucker $C^6H^{12}O^6$           | — 18.3 „        |
| Rohrzucker $C^{12}H^{22}O^{11}$      | — 7.9 „         |

Das Vorhandensein mehrerer Hydroxyle in derselben Molekel steigert die Leichtigkeit, mit welcher deren Wasserstoff ersetzt wird. Denn während gewöhnlicher Alkohol und Natron in verdünnter wässriger Lösung nicht aufeinander wirken<sup>3)</sup>, lässt sich bei mehratomigen Alkoholen der Beginn einer Verbindung thermochemisch nachweisen. So giebt Glycerin mit Natron je nach der Verdünnung verschiedene Wärmeeffekte, die von 5 *K* bei Lösungen von 10 Proz. bis Null bei sehr verdünnten Lösungen wechseln, und die sich vom Verhältnis der beiden Komponenten in hohem Grade abhängig zeigen. Berthelot, welcher diese Messungen gemacht hat, zeigt ferner, dass der sechsatomige Alkohol Mannit noch deutlichere Wirkungen, bis 12 *K*, giebt.

13. **Schlussfolgerungen**<sup>4)</sup>. Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten zeigt sich bei den Alkoholen viel häufiger ein Einfluss der Konstitution auf die Bildungswärme. Isomere Alkohole haben häufig verschiedene Verbrennungswärmen, welche bei den primären grösser als bei den sekundären und tertiären ausfallen, so dass die Bildung der primären Alkohole unter geringster Wärmeentwicklung stattfindet. Beim Vergleich hat man hierauf acht zu geben.

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 28, 418. 1883.

<sup>2)</sup> C. r. 99, 1097. 1884.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 290. 1873.

<sup>4)</sup> Thomsen, Th. U. IV, 288.



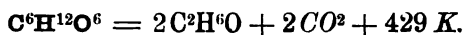
Die wiederholt beobachtete konstante Differenz der Verbrennungswärmen homologer Verbindungen findet sich bei den Alkoholen wieder:

|                 | Verbrennungswärme | Diff.                     |
|-----------------|-------------------|---------------------------|
| Methylalkohol   | 1822 K            | $1 \times 1583 \text{ K}$ |
| Äthylalkohol    | 3405 „            | $2 \times 1582 \text{ „}$ |
| Propylalkohol   | 4986 „            | $3 \times 1588 \text{ „}$ |
| Isobutylalkohol | 6585 „            | $4 \times 1595 \text{ „}$ |
| Isoamylalkohol  | 8201 „            |                           |

Ferner wird beim Übergang eines Kohlenwasserstoffs in den zugehörigen Alkohol jedesmal eine annähernd gleiche Wärmemenge entwickelt. Dieselbe beträgt

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Methan: Methylalkohol             | 294 K |
| Äthan: Äthylalkohol               | 296 „ |
| Propan: Isopropylalkohol          | 303 „ |
| Trimethylmethan: Isobutylalkohol  | 284 „ |
| Tetramethylmethan: Isoamylalkohol | 268 „ |
| Propylen: Allylalkohol            | 277 „ |

Erwähnenswerte Bemerkungen knüpfen sich an die Bildungswärmen der Kohlehydrate. Dextrose geht unter dem Einfluss der Hefe in Alkohol und Kohlensäure über. Wir haben unter Benutzung der Verbrennungswärmen



Indessen ist von der Zahl die Lösungswärme der Dextrose abzu ziehen, und die Lösungswärmen von Alkohol und Kohlensäure sind hinzuzufügen, um die den Verhältnissen, unter welchen die Gärung verläuft, entsprechende Wärmetönung zu haben; sie ergibt sich zu 575 K, wovon auf die Lösungswärme der Kohlensäure 118 K kommen. Also auch ohne die letztere ist der Vorgang von namhafter Wärmeentwicklung begleitet, die sich bei der Gärung im Grossen bekanntlich trotz des langsamen Verlaufes der Reaktion geltend macht.

Die hydrolytischen Spaltungen des Rohrzuckers, Milchsuckers und der Stärke in Kohlehydrate der Dextroseguppe bringen jedenfalls nur höchst geringfügige Wärmetönungen hervor, deren Zeichen fast stets positiv ist, wenn auch der Betrag sich aus dem vorliegenden Material nicht mit Sicherheit entnehmen lässt.

## § 5. Säuren.

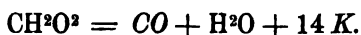
1. **Allgemeines.** Die auf die Salzbildung in wässriger Lösung sich beziehenden Verhältnisse einiger organischer Säuren sind bereits im vierten Kapitel besprochen worden; dieselben schlossen sich den anorganischen in jeder Beziehung an und wiesen keine Besonderheiten auf.

An dieser Stelle soll die individuelle thermochemische Charakteristik der organischen Säuren in Bezug auf ihre Bildungswärme, sowie die ihrer wichtigsten Salze gegeben werden.

Allgemein lässt sich in Bezug auf die Bildungswärmen der Säuren sagen, dass diese, entsprechend dem grösseren Sauerstoffgehalt, grösser als die der Alkohole und Aldehyde sind, wie denn stets die Bindung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen erhebliche Wärmemengen entwickelt.

2. **Ameisensäure.** Durch direkte Verbrennung im Kalorimeter haben Favre und Silbermann<sup>1)</sup> die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu 960 *K* bestimmt. Indessen heben sie hervor, dass der fragliche Versuch nicht gut gelungen ist. Thomsen gab<sup>2)</sup> ohne Einzelheiten eine ganz abweichende Zahl, 602 *K*, die er durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung erhalten hatte.

Berthelot<sup>3)</sup> stellte deshalb eine neue Untersuchung an. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure zerlegte er Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser innerhalb des Kalorimeters und vermischte dann das Reaktionsprodukt mit dem Kalorimeterwasser. Indem er von der hierbei gemessenen Wärme die abzog, welche die benutzte Schwefelsäure mit dem Wasser gegeben hätte, erhielt er die Wärmetönung für den Zerfall



Die Verbrennungswärme der Ameisensäure muss daher gleich der des Kohlenoxyds plus 14 *K* sein; letztere aber beträgt 680 *K*. Die hieraus resultierende Verbrennungswärme 694 *K* steht der Zahl von Thomsen viel näher, als der der älteren Autoren.

Die Bildungswärme der Ameisensäure wird hiernach 932 *K*.

Berthelot hat (l. c. 310) seine Zahl durch eine Oxydation mittels Kaliumpermanganat kontrolliert. Die Einzelheiten sind nicht angegeben, sondern nur das Endergebnis, dass die Verbrennungswärme mit freiem Sauerstoff 699 *K* beträgt, in guter Übereinstimmung mit der ersten Zahl. Es ist zu erwähnen, dass die Oxydation selbst in alkalischer Lösung ausgeführt, dass aber das entstandene Superoxyd im Kalorimeter mit Oxalsäure reduziert wurde.

Zwischen diesen Zahlen und der älteren von Thomsen liegt der spätere Wert, welchen Thomsen durch Verbrennung der Ameisensäure in seinem gewöhnlichen Apparat erhielt<sup>4)</sup>. In zwei Versuchsreihen

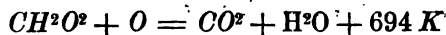
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 438. 1853.

<sup>2)</sup> B. 9, 957. 1872.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 289. 1875.

<sup>4)</sup> Th. U. IV, 178.

wurde die Verbrennungswärme zu 638 und 642 K (für flüssige Säure berechnet) gefunden; das leichte Erlöschen der Flamme konnte durch Einfügung einer dünnen Platinspirale in den Brenner aufgehoben werden. Für gasförmige Säure bei 18° beträgt die Verbrennungswärme



und daher die Bildungswärme 932 und [928] K.

Durch die Elektrolyse von Natriumformiat im Eiskalorimeter, wobei die Ameisensäure glatt in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt, ermittelte Jahn<sup>1)</sup> die Verbrennungswärme der gelösten Säure zu 626 K, welche wegen der Lösungswärme Null mit der der flüssigen Säure zusammenfällt. Für gasförmige Säure würde dies etwa 680 K ausmachen, was mit Thomsens Wert einigermassen stimmt.

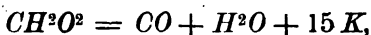
Die Molekularwärme der Ameisensäure ist 0.242 K, die Dampfwärme ist von Ogier<sup>2)</sup> gleich 48 K gefunden.

Ferner bestimmte Berthelot<sup>3)</sup> folgende thermischen Daten. Krytallisierte Säure löst sich in Wasser mit — 23 K, flüssige in überkaltetem Zustande mit + 0.8 K; die Schmelzwärme beträgt daher — 24 K. Pettersson<sup>4)</sup> fand sie bei — 7°5 gleich — 26.39 K.

Die Neutralisationswärme mit Natron ist schon früher mitgeteilt worden; von Berthelot wurden (l. c.) nachfolgende Neutralisations- und Lösungswärmen der Salze gemessen:

|              | Neutralisation | Lösung                              |
|--------------|----------------|-------------------------------------|
| Ammoniak     | 119 K          | — 29 K                              |
| Kali         | 130 „          | — 9 „                               |
| Natron       | 134 „          | — 5 „                               |
| Kalk         | 264 „          | + 7 „                               |
| Strontian    | 262 „          | + 6 „ mit 2H <sup>2</sup> O — 55 K  |
| Baryt        | 260 „          | — 24 „                              |
| Manganoxydul | 214 „          | + 43 „ mit 2H <sup>2</sup> O — 29 „ |
| Zinkoxyd     | 182 „          | + 40 „ mit H <sup>2</sup> O — 24 „  |
| Kupferoxyd   | 182 „          | + 5 „ mit 4H <sup>2</sup> O — 78 „  |
| Bleioxyd     | 132 „          | — 69 „                              |

Ameisensäure zerfällt leicht in Kohlenoxyd und Wasser; aus den Bildungswärmen berechnet sich



also eine sehr geringe Wärmeentwicklung. Umgekehrt wird Kohlenoxyd

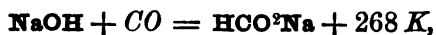
<sup>1)</sup> Wied. 37, 417. 1889.

<sup>2)</sup> C. r. 92, 672. 1881.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 80. 1875 und ib. 6, 325. 1875.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 24, 296. 1881.

leicht von Natron unter Bildung von ameisensaurem Salz in gelinder Hitze aufgenommen. Für die Reaktion ergibt sich



also eine starke positive Wärmetönung.

3. **Essigsäure.** Die Molekularwärme der Essigsäure beträgt nach Reis 0.316, nach Berthelot 0.313 *K*. Die Dampfwärme beim Siedepunkt fand der letztere<sup>1)</sup> gleich 51 *K*. Die Schmelzwärme ist von Pettersson<sup>2)</sup> sehr genau, zu  $-26.4 \text{ K}$ , bestimmt worden. Berthelot<sup>3)</sup> fand die Lösungswärme der krystallisierten Säure gleich  $-21.3 \text{ K}$ , die der flüssigen  $+4 \text{ K}$ , so dass für die Schmelzwärme  $-25 \text{ K}$  folgt.

Den eigentümlichen Verhältnissen, welchen die Dampfdichte der Essigsäure bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes zeigt (vgl. I, 159), gehen entsprechende Erscheinungen in Bezug auf die spezifische Wärme des Dampfes parallel. Berthelot und Ogier<sup>4)</sup> untersuchten dieselbe und fanden die Molekularwärme

|                        |        |       |          |
|------------------------|--------|-------|----------|
| zwischen 118° und 140° | gleich | 0.901 | <i>K</i> |
| „ 140° „ 180°          | „      | 0.762 | „        |
| „ 180° „ 220°          | „      | 0.570 | „        |
| „ 220° „ 260°          | „      | 0.382 | „        |
| „ 260° „ 300°          | „      | 0.285 | „        |

Die Summe der Atomwärmen der Elemente ist etwa 0.272 *K*, somit wird in der Nähe von 300°, wo die Dichte normal wird, auch die normale Molekularwärme erreicht. Die ungewöhnlich hohen Zahlen bei niederen Temperaturen korrespondieren mit der sehr starken Ausdehnung, welche der Dampf erfährt; es sind Verhältnisse, welche sich ganz den früher besprochenen des Stickstoffhyperoxyds anschliessen.

Die Verdampfungswärme der Essigsäure ist beim Siedepunkt von den Autoren gleich 51 *K* gefunden worden. Die Überschüsse der Molekularwärmen des Dampfes bis zum normalen Zustande bei 300° betragen 48 *K*. Die Summe, 99 *K*, kommt der molekularen Dampfwärme des Wassers und Alkohols, 96.5 und 98 *K*, sehr nahe. Ein Teil der Arbeit, welche zur Umwandlung von Flüssigkeit in Gas erforderlich ist, zieht sich bei der Essigsäure somit über einen weiten Zwischenraum, in welchem der Dampf anormale Eigenschaften hat, während sich bei den meisten anderen Flüssigkeiten die gesamte Arbeit in ein kleines Intervall in nächster Nähe der Siedetemperatur zusammendrängt.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 12, 534. 1877.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 24, 298. 1881.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 94. 1875.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 30, 400. 1882.

Die Verbrennung der Essigsäure ist von Favre und Silbermann<sup>1)</sup> ausgeführt worden und hat 2103 *K* ergeben. Thomsen<sup>2)</sup> verbrannte dampfförmige Säure und fand, reduziert auf 18°, 2254 *K*, woraus die Bildungswärmen für den Gaszustand zu 998 und [986] *K* folgen. Indessen ist dieser Wert wegen der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Dampfes mit den anderen nicht ohne weiteres vergleichbar. Für den flüssigen Zustand steigt die Bildungswärme auf etwa 1100 *K*.

H. Jahn<sup>3)</sup> hat Natriumacetat der Elektrolyse unterworfen, wobei Wasserstoff, Kohlendioxyd und Äthan entstehen. Unter Messung der dabei entwickelten Wärmemenge im Eiskalorimeter und Bestimmung der Verhältnisse jener Zersetzungsprodukte ergab sich für die Verbrennungswärme der Essigsäure 2088 *K*; hierbei ist für die Verbrennungswärme des entstandenen Äthans die Zahl von Thomsen benutzt worden.

Wie für die Ameisensäure hat Berthelot<sup>4)</sup> auch für die Essigsäure eine Reihe von Neutralisationswärmen und Lösungswärmen der Salze gemessen, die ich hier folgen lasse:

|           | Neutralisation | Lösung                                   |
|-----------|----------------|------------------------------------------|
| Ammoniak  | 119 <i>K</i>   | + 3 <i>K</i>                             |
| Kali      | 133 „          | 32 „                                     |
| Natron    | 133 „          | 38 „ mit 6H <sup>2</sup> O — 46 <i>K</i> |
| Kalk      | 268 „          | 75 „ „ 1 „ + 54 „                        |
| Strontian | 266 „          | 56 „ „ 1/2 „ + 53 „                      |
| Baryt     | 268 „          | 52 „ „ 3 „ — 8 „                         |
| Mangan    | 226 „          | 122 „ „ 4 „ + 16 „                       |
| Zink      | 178 „          | 98 „ „ 1 „ + 70 „                        |
| Kupfer    | 124 „          | 24 „ „ 1 „ + 8 „                         |
| Blei      | 130 „          | 14 „ „ 3 „ — 55 „                        |
| Silber    | 94 „ (ungef.)  | — 86 „                                   |

Aus diesen Zahlen liessen sich die Bildungswärmen der festen Salze berechnen; ich verzichte auf die Ausführung, da sich kein besonderes Interesse daran knüpft.

4. **Propionsäure.** Mit diesem Stoff sind von Thomsen Versuche angestellt worden; die Verbrennungswärme ergab sich für gasförmige Säure zu 3865 *K*, woraus die Bildungswärme 1013 und [991] *K* folgt.

Luginin<sup>5)</sup> erhielt bei der Verbrennung flüssiger Säure 3669 *K*.

Die Neutralisationswärme ist von Thomsen sehr nahe gleich der der Essigsäure, zu 135 *K*, bestimmt worden. Einige hierhergehörige

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 428. 1852.    <sup>2)</sup> Th. U. IV, 181.

<sup>3)</sup> Wied. 37, 420. 1889.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 94. 1875 und ib. 6, 327. 1875.

<sup>5)</sup> C. r. 101, 1062. 1885.

Bestimmungen von Berthelot finden sich weiter unten im Zusammenhange mit den höheren Fettsäuren mitgeteilt.

Von Massol<sup>1)</sup> sind folgende Angaben gemacht worden. Die Lösungswärme der Propionsäure beträgt  $+ 6 K$ , die Neutralisationswärme mit Kali  $130 K$ , die Lösungswärme des wasserfreien Kaliumsalzes  $+ 30 K$ . Die entsprechenden Zahlen für Natrium sind  $125 K$  und  $+ 31 K$ .

5. **Höhere Fettsäuren.** Luginin hat<sup>2)</sup> bei der Verbrennung der Capronsäure  $8302 K$  erhalten, woraus die Bildungswärme im flüssigen Zustande sich zu  $1454 K$  ergibt.

Eine ganze Reihe von Fettsäuren ist von Stohmann theils als solche, theils als Silbersalz mit Kaliumchlorat verbrannt worden. Direkter Verbrennung wurden unterworfen<sup>3)</sup>

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| Caprinsäure $C^{10}H^{20}O^2$   | 14556 $K$ |
| Laurinsäure $C^{12}H^{24}O^2$   | 17476 „   |
| Myristinsäure $C^{14}H^{28}O^2$ | 20529 „   |
| Palmitinsäure $C^{16}H^{32}O^2$ | 23619 „   |
| Stearinsäure $C^{18}H^{36}O^2$  | 26778 „   |

Die Versuche mit Myristinsäure wurden später<sup>4)</sup> gemeinsam mit P. Rodatz wiederholt und gaben  $20538 K$ , also fast genau den früheren Wert.

Um ferner die flüchtigen Fettsäuren mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen untersuchen zu können, für welche sich die Kaliumchloratmethode nicht eignet, stellte Stohmann fest, dass die Silbersalze der Säuren bei der Verbrennung einen konstanten Unterschied von  $- 189 K$  gegen die freien Säuren zeigen, wie aus den nachfolgenden Messungen hervorgeht:

|               | Verbrennungswärme |                  |         |
|---------------|-------------------|------------------|---------|
|               | der Säure         | des Silbersalzes | Diff.   |
| Laurinsäure   | 17476 $K$         | 17287 $K$        | 189 $K$ |
| Myristinsäure | 20538 „           | 20348 „          | 198 „   |
| Benzoësäure   | 7663 „            | 7468 „           | 195 „   |
| Salicylsäure  | 7123 „            | 6943 „           | 180 „   |

Da die niederen Glieder flüssig, die höheren fest sind, so hat Stohmann noch einige Schmelzwärmen bestimmt. Laurinsäure gab für  $1 g$   $44 cal.$ , Myristinsäure  $47 cal.$  Aus den oben erwähnten Messungen folgt die Schmelzwärme von  $1 g$  Essigsäure zu  $44 cal.$ , von  $1 g$  Ameisensäure zu  $58 cal.$  Stohmann nimmt daher  $48 cal.$  als mittlere Schmelzwärme für  $1 g$  der Fettsäuren, also  $m \cdot 0.48 K$  in unseren Einheiten an, wo  $m$  das Molekulargewicht der Säure ist.

<sup>1)</sup> C. r. 112, 1136. 1891.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 25, 140. 1882.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 31, 297. 1885.

<sup>4)</sup> ib. 32, 93. 1885.

Folgende Silbersalze wurden verbrannt:

|                    |                     |               |                    |
|--------------------|---------------------|---------------|--------------------|
| Essigsäures Silber | $C^2H^3AgO^2$       | 1915 <i>K</i> | Diff.              |
| Propionsäures „    | $C^3H^4AgO^2$       | 3465 „        | 1540 <i>K</i>      |
| Buttersäures „     | $C^4H^5AgO^2$       | 4996 „        | $2 \times 1541$ „  |
| Valeriansäures „   | $C^5H^6AgO^2$       | 6529 „        | $3 \times 1505$ „  |
| Capronsäures „     | $C^6H^{11}AgO^2$    | 8068 „        | $4 \times 1538$ „  |
| Caprylsäures „     | $C^8H^{15}AgO^2$    | 11142 „       | $6 \times 1538$ „  |
| Caprinsäures „     | $C^{10}H^{19}AgO^2$ | 14223 „       | $8 \times 1536$ „  |
| Laurinsäures „     | $C^{12}H^{23}AgO^2$ | 17287 „       | $10 \times 1537$ „ |
| Myristinsäures „   | $C^{14}H^{27}AgO^2$ | 20348 „       | $12 \times 1536$ „ |

Die Unterschiede für je  $CH^2$  haben den regelmässigen Wert der homologen Reihen.

Addiert man zu den hier erhaltenen Zahlen den Mittelwert 189 *K*, um welchen die Verbrennungswärme der freien Säuren die der Silber-salze übertrifft, so erhält man

|               | berechnet     | gefunden             |          |
|---------------|---------------|----------------------|----------|
| Essigsäure    | 2095 <i>K</i> | 2103 <i>K</i>        | (Flüss.) |
| Propionsäure  | 3644 „        | 3669 „               | (Flüss.) |
| Buttersäure   | 5185 „        | 5178 „ <sup>1)</sup> | (Flüss.) |
| Valeriansäure | 6718 „        | — „                  |          |
| Capronsäure   | 8257 „        | 8302 „               | (Flüss.) |
| Caprylsäure   | 11331 „       | — „                  |          |
| Caprinsäure   | 14412 „       | 14556 „              |          |
| Laurinsäure   | 17476 „       | 17476 „              |          |
| Myristinsäure | 20557 „       | 20529 „              |          |

Zieht man von der gefundenen Verbrennungswärme der Essigsäure die Schmelzwärme 25 *K* ab, so bleibt 2078 *K*, in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem berechneten Werte. Für die Reduktion der Propionsäure fehlen die Anhaltspunkte. Capronsäure könnte eine Schmelzwärme von 56 *K* nach obiger Regel haben, somit würde die entsprechende Zahl 8246 *K*, was vortrefflich mit der Rechnung stimmt. Die Reduktion giebt bei Caprinsäure endlich 11473 *K*, während durch Rechnung 11412 *K* folgt. Die Rechnungsmethode ist somit wohl gerechtfertigt.

Später sind von Luginin<sup>2)</sup> und Stohmann<sup>3)</sup> verschiedene Fettsäuren durch unmittelbare Verbrennung untersucht worden; die Werte sind

|                               | L.             | St.            |
|-------------------------------|----------------|----------------|
| Caprylsäure $C^8H^{16}O^2$    | 11387 <i>K</i> | —              |
| Nonylsäure $C^9H^{18}O^2$     | 12874 „        | —              |
| Laurinsäure $C^{12}H^{24}O^2$ | 17597 „        | 17718 <i>K</i> |

<sup>1)</sup> Isobuttersäure, von Luginin (C. r. 100, 63. 1885.) gemessen.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 220. 1886.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 42, 367. 1890.

|                                   | L.      | St.     |
|-----------------------------------|---------|---------|
| Myristinsäure $C^{14}H^{20}O^2$   | 20617 K | 20859 K |
| Palmitinsäure $C^{16}H^{32}O^2$   | 23718 „ | —       |
| Behensäure $C^{22}H^{44}O^2$      | — „     | 33383 „ |
| Erucasäure $C^{22}H^{42}O^2$      | — „     | 32972 „ |
| Brassidinsäure $C^{22}H^{42}O^2$  | — „     | 32901 „ |
| Behenolsäure $C^{22}H^{40}O^2$    | — „     | 32551 „ |
| Dioxybehensäure $C^{22}H^{40}O^4$ | — „     | 32355 „ |

Die höheren Fettsäuren geben nach Berthelot<sup>1)</sup> folgende Neutralisationswärmen:

|                               | Natron | Baryt | Ammoniak |
|-------------------------------|--------|-------|----------|
| Propionsäure                  | —      | 268 K | —        |
| Buttersäure                   | 136.6  | — „   | —        |
| Valeriansäure aus Amylalkohol | 139.8  | — „   | 127.0    |
| Valeriansäure aus der Wurzel  | —      | — „   | 126.0    |

Da Ameisensäure und Essigsäure nach demselben mit Natron 134 und 133 K geben, so sieht man, dass die Zahlen mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunehmen; gleichzeitig erweisen sich die Säuren als zunehmend schwächer, indem ihre Salze merklich durch das Lösungswasser zerlegt werden, wie sich aus den verhältnismässig starken Wärmewirkungen bei der Verdünnung der Lösungen entnehmen lässt.

Die Lösungswärmen einiger Salze sind nach demselben

|                                                    |        |
|----------------------------------------------------|--------|
| Baryumpropionat $(C^3H^5.COO)^2Ba$                 | + 69 K |
| Natriumbutyrat $C^4H^7.COONa$                      | + 42 „ |
| „ „ + $\frac{1}{2}H^2O$                            | + 37 „ |
| „ „ + $3H^2O$                                      | + 34 „ |
| Natriumvalerat $C^5H^9.COONa$                      | + 74 „ |
| „ „ + $1\frac{1}{2}H^2O$                           | 42 „   |
| Ammoniumvalerat $C^5H^9.COONH^4$                   | 37 „   |
| Ammoniumtrivalerat $C^5H^9.COONH^4 + 2C^4H^7.COOH$ | 0 „    |

Die Lösungswärme der Valeriansäure ist von Luginin zu + 7 K bestimmt worden.

Für die in Wasser nicht löslichen Fettsäuren liegen keine Neutralisationsversuche vor, doch ist aus dem Verhalten der Säuren bekannt, dass ihre Alkalisalze durch viel Wasser eine weitgehende Zersetzung erleiden.

6. Glycolsäure. Luginin<sup>2)</sup> fand die Verbrennungswärme der Glycolsäure gleich 1660 K, woraus sich die Bildungswärme gleich 1592 K ergibt. Die thermischen Verhältnisse der Glycolsäure sind eingehend

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 327. 1875.

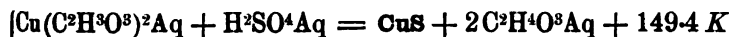
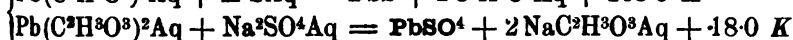
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 213. 1890. Die irrthümliche Angabe 1860 K im Original ist, wie Stohmann bemerkt hat, ein Rechenfehler.



von de Forcrand<sup>1)</sup> untersucht worden. Ich stelle tabellarisch die von ihm gefundenen Neutralisations- und Lösungswärmen der Salze zusammen:

|            | Neutralisation | Lösung                                                                |
|------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Kali       | 137 K          | — 16 K, mit $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ — 47 K                    |
| Natron     | 136 „          | — 25 „ „ $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ — 35 „                       |
| Ammoniak   | 122 „          | — 32 „                                                                |
| Baryt      | 278 „          | — 51 „                                                                |
| Kalk       | 282 „          | — 16 „ „ $3\text{H}^2\text{O}$ — 71, mit $5\text{H}^2\text{O}$ — 78 K |
| Strontian  | 280 „          | — 12 „                                                                |
| Bleioxyd   | 151 „          | — 57 „                                                                |
| Magnesia   | 274 „          | + 44 „ „ $2\text{H}^2\text{O}$ — 15 K                                 |
| Kupferoxyd | 152 „          | — 16 „                                                                |
| Zinkoxyd   | 207 „          | — 7 „ „ $2\text{H}^2\text{O}$ — 41 K.                                 |

Bei den sechs ersten Basen sind die Neutralisationswärmen direkt gemessen worden, bei den anderen mittelbar durch folgende Reaktionen:



Durch die Einwirkung überschüssiger Glycolsäure auf das neutrale Natronsalz werden 2 bis 4 K entwickelt, der Bildung einer geringen Mengen sauren Glycolats entsprechend. Letzteres Salz hat de Forcrand in festem Zustande dargestellt. Viel ausgesprochener ist die Wirkung eines Alkaliüberschusses. Es gaben



Die Wärmetönung rührt von der Bildung einer geringen Menge von basischem Glycolat,  $\text{CH}^3\text{ONa}.\text{COONa}$ , her, welches grösstenteils durch das Lösungswasser zersetzt ist. Das in festem Zustande dargestellte basische Salz gab beim Auflösen in Wasser wasserfrei + 92 K, mit  $2\text{H}^2\text{O}$  — 4 K.

Die krystallisierte Glycolsäure löst sich mit — 28 K in Wasser.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 191. 1884.

7. **Milchsäure.** Die Neutralisationswärme der Milchsäure fand Berthelot<sup>1)</sup> mit Natron gleich 134 *K*; ein weiterer Zusatz der Base bringt keine merkliche thermische Wirkung (2 *K*) hervor. Das alkoholische Hydroxyl der Milchsäure besitzt also nur sehr schwach saure Eigenschaften.

Für Oxyisobuttersäure fand Luginin<sup>2)</sup> die Verbrennungswärme 4720 *K*.

8. **Glyoxylsäure.** Einige thermische Daten über diesen Stoff sind von de Forcrand<sup>3)</sup> mitgeteilt worden. Die Lösungswärme der krystallisierten Säure  $C^2H^4O^4$  beträgt — 25 *K*; die Neutralisationswärme beträgt für Natron 132 *K*, für Kalk 140 *K*, für Ammoniak 122 *K*. Die Lösungswärme des wasserfreien Natriumsalzes ist — 48 *K*.

Setzt man zur Lösung des neutralen Natriumsalzes ein Äquivalent Natron, so findet eine merkliche Wärmeentwicklung von 20 *K* statt; ein zweites Äquivalent giebt noch 6 *K*. Es entspricht dies der Stellung dieser Säure zwischen Glycol- und Oxalsäure.

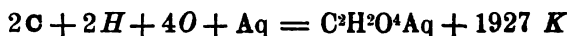
9. **Oxalsäure.** Berthelot<sup>4)</sup> hat die Bildungswärme der Oxalsäure durch Oxydation mittels Chlor bestimmt. Dieses wurde zuerst von Kalilauge aufgenommen, alsdann wurde ein Überschuss von Oxalsäure hinzugefügt, wodurch ein dem Chlor entsprechender Teil der letzteren oxydiert wurde. Die Reaktionen entsprechen der Gleichung



indessen findet daneben noch immer eine weitere Wärmeentwicklung statt, welche durch die Wirkung der überschüssigen Oxalsäure auf das überschüssige Kali veranlasst ist. Nach derselben und der Neutralisationswärme des Chlorkaliums resultiert



Durch Einsetzen der Bildungswärmen erhält man die der gelösten Oxalsäure



und für die feste Substanz, deren Lösungswärmen — 23 *K* beträgt, 1950 *K*.

Berthelot hat den so gefundenen Wert benutzt, um die Oxydationskonstante des Kaliumpermanganats festzustellen. Da dieselbe indessen jetzt durch die Arbeiten Thomsens gut bekannt ist, so können wir umgekehrt mittels derselben eine neue Bildungswärme der Oxalsäure aus Berthelots Zahlen berechnen. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung entwickelt jedes Atom Sauerstoff aus dem Permanganat 139 *K* mehr, als freier Sauerstoff; ist aber ein grosser Überschuss von

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 324. 1873.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 179. 1891.

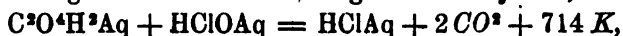
<sup>3)</sup> C. r. 101, 1495. 1885.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 297. 1875.

Schwefelsäure zugegen, so vermindert sich der Wert auf 120 K. Nun erhielt Berthelot im Mittel 831 K für die Oxydation von Oxalsäure mit Permanganat; mit freiem Sauerstoff beträgt die Oxydationswärme daher 711 K und die Bildungswärme der gelösten Säure 1936 K, ziemlich übereinstimmend mit der ersten Messung.

Thomsen hat gleichfalls<sup>1)</sup> eine eingehende Untersuchung über Oxalsäure ausgeführt. Die wasserhaltige Substanz gab als Lösungswärme - 86 K, die wasserfreie - 23 K.

Die Lösung wurde mit unterchloriger Säure oxydiert; es ergab sich



woraus  $2\text{C} + 4\text{O} + 2\text{H} + \text{Aq} = \text{C}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{Aq} + 1949 \text{ K}.$

Wie man sieht, stimmt auch dieser Wert recht gut mit dem von Berthelot gefundenen überein.

Auf feste Oxalsäure bezogen, wird die Bildungswärme 1972 K.

Durch Verbrennen mit Kaliumchlorat erhielt Stohmann<sup>2)</sup> 514 K, eine Zahl, welche er später selbst als unrichtig erkannt hat.

Später ist die Verbrennungswärme der Oxalsäure noch von H. Jahn<sup>3)</sup> und Stohmann bestimmt worden. Ersterer führte die Elektrolyse des Kaliumoxalates im Eiskalorimeter bei 0° aus. Die etwas verwickelte Berechnung des Ergebnisses aus den Versuchszahlen kann hier nicht wiederholt werden; das Ergebnis ist, dass die Verbrennungswärme der Oxalsäure 605 K beträgt. Stohmann<sup>4)</sup> verbrannte Oxalsäure in der Bombe; da reine Oxalsäure nicht brennbar ist, mussten ziemlich erhebliche Mengen Stearinsäure hinzugefügt werden, deren Verbrennungswärme in Abzug zu bringen war. Das Ergebnis ist 602, [611] K. Die Bildungswärme der festen Säure aus den Elementen ergibt sich aus letzterer Zahl zu 1967 K, in bester Übereinstimmung mit Thomsons Zahl.

In Bezug auf die Salzbildung finden sich die typischen Angaben im vierten Kapitel (S. 190); folgende weitere Messungen von Berthelot<sup>5)</sup> sollen hier erwähnt werden:

|           | Neutralisation                 | Lösung                                    |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------------------|
| Kali      | 285 K                          | - 47.4 K, mit 2H <sup>o</sup> O — 77.3 K  |
| Natron    | 286 „                          | - 43.0 „                                  |
| Ammoniak  | 254 „                          | - 79.8 „, mit 2H <sup>o</sup> O — 114.7 „ |
| Kalk      | 370 „ (H <sup>o</sup> O)       |                                           |
| Strontian | 352 „ (2 1/2 H <sup>o</sup> O) |                                           |
| Baryt     | 334 „ (H <sup>o</sup> O)       |                                           |
| Mangan    | 286 „ (2H <sup>o</sup> O)      |                                           |
| Zink      | 250 „ (2H <sup>o</sup> O)      |                                           |
| Blei      | 256 „                          |                                           |
| Silber    | 258 „                          |                                           |

<sup>1)</sup> Th. U. II, 289.

<sup>2)</sup> Wied. 37, 435. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 108. 1875.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 31, 301. 1885.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 40, 202. 1889.

Von Kalk ab scheiden sich die Oxalate unlöslich ab; die Zahl der Krystallwasseratome ist beigeschrieben.

10. Höhere Homologe. Über Malonsäure besitzen wir zunächst drei Bestimmungen der Verbrennungswärme, welche Stohmann<sup>1)</sup> nach der Kaliumchloratmethode ausgeführt hat. Sie ergaben im Mittel 2038 K.

Die charakteristische Zersetzung in Kohlensäure und Essigsäure bedingt einen Wärmeverbrauch von — 70 K.

Auch die Bernsteinsäure ist von Stohmann (l. c.) untersucht worden und hat die Verbrennungswärme 3562 K ergeben.

Später hat Stohmann<sup>2)</sup> die Untersuchung der Homologen der Oxalsäure wieder aufgenommen, indem er eine ganze Anzahl derselben mittels der Bombe untersuchte. Die erhaltenen Zahlen sind

|                                              |         |           | Luginin   |
|----------------------------------------------|---------|-----------|-----------|
| Oxalsäure $C^2H^2O^4$                        | 602 K   | [611] K   | —         |
| Malonsäure $C^3H^4O^4$                       | 2078 „  | [2079] „  | [2078] K  |
| Bernsteinsäure $C^4H^4O^4$                   | 3568 „  | [3571] „  | [3547] „  |
| Bernsteinsäureanhydrid $C^4H^2O^3$           | —       | —         | [3731] „  |
| Methylmalonsäure $C^4H^4O^4$                 | 3648 „  | [3651] „  | — „       |
| Glutarsäure $C^5H^6O^4$                      | 5172 „  | [5172] „  | — „       |
| Dimethylmalonsäure $C^6H^8O^4$               | 5153 „  | [5153] „  | — „       |
| Äthylmalonsäure $C^6H^8O^4$                  | 5179 „  | [5179] „  | — „       |
| Brenzweinsäure $C^6H^6O^4$                   | 5152 „  | [5152] „  | [5204] „  |
| Adipinsäure $C^8H^{10}O^4$                   | 6689 „  | [6686] „  | — „       |
| Methyläthylmalonsäure $C^8H^{10}O^4$         | 6723 „  | [6720] „  | — „       |
| Propylmalonsäure $C^8H^{10}O^4$              | 6750 „  | [6747] „  | — „       |
| Isopropylmalonsäure $C^8H^{10}O^4$           | 6752 „  | [6749] „  | — „       |
| symm.-Dimethylbernsteinsäure $C^8H^{10}O^4$  | 6710 „  | [6777] „  | — „       |
| asymm.-Dimethylbernsteinsäure $C^8H^{10}O^4$ | 6717 „  | [6714] „  | — „       |
| Äthylenbernsteinsäure $C^8H^{10}O^4$         | 6722 „  | [6719] „  | — „       |
| $\alpha$ -Methylglutarsäure $C^8H^{10}O^4$   | 6708 „  | [6705] „  | — „       |
| Pimelinsäure $C^8H^{12}O^4$                  | 8296 „  | [8290] „  | — „       |
| Korksäure $C^9H^{14}O^4$                     | 9856 „  | [9847] „  | [9886] „  |
| Azelainsäure $C^9H^{14}O^4$                  | 11418 „ | [11401] „ | — „       |
| Sebacinsäure $C^{10}H^{18}O^4$               | 12968 „ | [12953] „ | [12953] „ |

In letzter Spalte sind zum Vergleich die von Luginin<sup>3)</sup> erhaltenen Zahlen beigeschrieben. Sie zeigen meist eine vorzügliche Übereinstimmung.

Die Neutralisationsverhältnisse der Malonsäure sind sehr ausführlich von G. Massol<sup>4)</sup> untersucht worden. Die Lösungswärme der Säure

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 31, 301. 1885.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 40, 202. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 179. 1891.

<sup>4)</sup> C. r. 107, 257 u. 393. 1888; ib. 108, 813 u. 1060. 1889; ib. 109, 27. 1889.

ist — 45 K. Die Neutralisationswärmen der gelösten Säure mit verschiedenen Basen sind nachstehend verzeichnet.

|           | Neutralisation |        | Lösung      |                |
|-----------|----------------|--------|-------------|----------------|
|           | 1. Äq.         | 2. Äq. | saures Salz | neutrales Salz |
| Natron    | 131 K          | 136 K  | — 61 K      | + 31 K         |
| Kali      | 134 „          | 139 „  | — „         | + 21 „         |
| Ammoniak  | 121 „          | 129 „  | — 60 „      | — 25 „         |
| Baryt     | 184 „          | — „    | + 35 „      | — „            |
| Strontian | 135 „          | 134 „  | — „         | + 26 „         |
| Kalk      | 135 „          | 136 „  | — „         | + 76 „         |

Die Zahlen schliessen sich den gewöhnlich zu beobachtenden Werten an.

Durch den Eintritt einer Cyangruppe in die Molekel der Malonsäure erlangt das daneben befindliche Wasserstoffatom Säurecharakter, so dass der Äthylester der Cyanmalonsäure,  $C(CN)H(COOC^2H^5)_2$ , sich wie eine einbasische Säure verhält. Die Neutralisationswärme desselben mit Baryt wurde von Guntz und Haller<sup>1)</sup> zu 150 K pro Äquivalent bestimmt, ist also auffällig hoch; mit Natron ergab sich der annähernd gleiche Wert 152 K. Die Lösungswärme des wasserfreien Baryumsalzes beträgt 24 K, die des Salzes mit  $4H^2O$  — 49 K.

Ähnliche Säuren sind die Ester der Benzoylcyanessigsäure,  $C^6H^5CO.CH(CN).CO^2C^2H^5$ , und der Acetylcyanessigsäure,  $CH^3CO.CH(CN)CO^2C^2H^5$ . Ersterer ist in Wasser unlöslich; durch Zerlegung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure wurde die Neutralisationswärme bezogen auf den Stoff in frisch gefälltem Zustande, gleich 112 K gefunden. Doch erleidet der Niederschlag alsbald eine Umwandlung, indem er krystallinisch wird, wobei sich 36 K entwickeln.

Für die Acetylverbindung, die sich ganz ähnlich verhält, ist die Neutralisationswärme 105 K, die Umwandlungswärme 18 K.

Für die Neutralisationswärme der Bernsteinsäure mit Natron liegen die früher erwähnten Messungen von Thomsen vor; die Vorgänge bei der Bildung ihrer Salze sind eingehender von P. Chrustschow<sup>2)</sup> untersucht worden. Ihre Lösungswärme beträgt — 64 K. Die Neutralisationswärme mit Natron fand er gleich 264, die mit Kali ergab:

|          |              |       |
|----------|--------------|-------|
| 2KOH mit | $C^4H^4O^4$  | 264 K |
| 2KOH „   | $2C^4H^4O^4$ | 278 „ |
| 2KOH „   | $3C^4H^4O^4$ | 247 „ |

Es ist auffallend, dass drei Molekeln Bernsteinsäure eine kleinere Wärmeentwicklung geben, als eine oder zwei. Hiernach würde

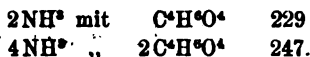
<sup>1)</sup> C. r. 106, 1478. 1888.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 19, 422. 1880.

die Bernsteinsäure nur eine scheinbare Ausnahme den analogen Säuren gegenüber bilden, deren saure Salze unter Wärmeverbrauch entstehen, indem die Erscheinung der Wärmeabsorption nicht fehlt, sondern allerdings eintritt, wenn auch erst bei grösserem Säureüberschuss.

Gegen die Bestimmungen von Thomsen<sup>1)</sup> zeigen die Zahlen von Chrustschow starke Unterschiede; jener fand die Neutralisationswärme mit Natron 242 K statt 264 K.

Die Neutralisationswärme mit Ammoniak ist:



Folgende Lösungswärmen bernsteinsaurer Salze wurden gleichfalls von Chrustschow gemessen:

|                                                                       |         |
|-----------------------------------------------------------------------|---------|
| $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{Na}^+$                           | 84 K    |
| $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{Na}^+ \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ | — 110 „ |
| $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{K}^+$                            | + 2 „   |
| $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{K}^+ \cdot \text{H}^2\text{O}$   | — 34 „  |
| $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{HK} \cdot \text{H}^2\text{O}$    | — 76 „  |
| $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{H} \cdot \text{NH}^4$            | — 49 „  |

Die Lösungswärme der festen Säure in Kali beträgt 201 K, die des Anhydrids 298; somit entwickelt die Vereinigung des letzteren mit Wasser 97 K.

11. Weinsäure. Stohmann<sup>2)</sup> erhielt bei der Verbrennung von Weinsäure 2618 K; von Ossipoff<sup>3)</sup> wurden folgende Verbrennungswärmen gemessen:

|                          |                                                           |               |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------|
| Kryst. Traubensäure      | $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ | [2784] 2776 K |
| Wasserfreie Traubensäure | $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$                          | [2795] 2787 „ |

Weinsäure löst sich nach Berthelot<sup>4)</sup> mit — 34.5 K in Wasser; der Salzbildung entsprechen folgende thermische Daten:

| Basis           | Neutralisation | Lösung   | mit Krystallwasser                         |
|-----------------|----------------|----------|--------------------------------------------|
| Kali            | 260 K          | — 35.6 K | — 55.6 ( $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ ) |
| Natron          | 259 „          | — 11.2 „ | — 53.8 (2H <sup>2</sup> O)                 |
| „ (saures Salz) | 129 „          | — 56.6 „ | — 85.4 (H <sup>2</sup> O)                  |
| Kalk            | 838 „          | — „      |                                            |

Seignettesalz,  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{NaK} + 4\text{H}^2\text{O}$  hat die Lösungswärme — 123.4 K.

In späteren Versuchen mit Jungfleisch<sup>5)</sup> wurde die Lösungswärme niedriger, — 32.8 K, gefunden. Die isomere Linksweinsäure gab den gleichen Wert — 32.7 K, während wasserfreie Traubensäure — 54.2 K.

<sup>1)</sup> Th. U. I, 280.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. (2) 31, 302. 1885.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 20, 371. 1890.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 110. 1875.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 4, 147. 1875.

gab; eine sehr naheliegende Zahl, — 52.4 K, wurde auch mit inaktiver Säure erhalten. Die Vermischung der Lösungen rechter und linker Säure geben keinen Wärmeeffekt, so dass nur die Bildung fester Traubensäure aus fester rechter und linker Weinsäure 21.5 K entwickelt, während die Lösung der Traubensäure als ein Gemenge von rechter und linker Säure anzusehen ist.

Guntz<sup>1)</sup> hat, um die (ziemlich unzweifelhafte) Frage zu entscheiden, ob der Brechweinstein ein saures Kaliumantimontartrat oder das Kaliumsalz einer Antimonweinsäure sei, die Bildungswärme der beiden festen Verbindungen verglichen. Er löste einerseits ein Gemenge von neutralem Kaliumtartrat und Weinsäure in dem Verhältnis, dass es die Zusammensetzung des Weinsteins hatte, andererseits den letzteren in verdünnter Salzsäure. Im ersten Falle wurden — 66 K, im zweiten — 206 K beobachtet, so dass der Zusammentritt von Weinsäure und neutralem Tartrat, beide im festen Zustande, zu zwei Molekeln festen Weinsteins 140 K entwickelt<sup>2)</sup>. Analoge Versuche mit Weinstein plus Antimonoxyd einerseits und Brechweinstein andererseits, wobei als Lösungsmittel Flussäure angewendet wurde, ergaben + 7 K und + 23 K, so dass mit Rücksicht auf die Verflüssigung von  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser dabei die Bildungswärme des festen Brechweinsteins aus Weinstein und Antimonoxyd sich zu — 9 K ergibt, weit verschieden von der des Weinsteins.

Die Lösungswärme des krystallwasserhaltigen Brechweinsteins mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O ist — 53 K, die des wasserfreien — 51 K. Der Unterschied für  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O ist viel kleiner als gewöhnlich. Die Verbindung, welche durch Entwässern bei 180° unter Verlust von einem weiteren  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O entsteht, hat die Lösungswärme + 4 K. Die Lösung ist mit der des Brechweinsteins identisch.

Die Bildungswärme des Baryumbrechweinsteins würde auf ähnliche Weise ermittelt, ebenso die des Silberbrechweinsteins. Die Einzelheiten mögen in der Originalabhandlung nachgesehen werden.

12. Andere Säuren. Die merkwürdige Isomerie, welche sich bei der Malein- und Fumarsäure, sowie bei der Citra-, Ita- und Mesaconsäure zeigt, hat zur Bestimmung der Verbrennungswärmen dieser Stoffe Anlass gegeben. Versuche in dieser Richtung sind von Stohmann<sup>3)</sup>, Ossipoff<sup>4)</sup> und Luginin<sup>5)</sup> ausgeführt worden und haben folgende Ergebnisse geliefert:

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 396. 1888.

<sup>2)</sup> Im Original ist ein Rechenfehler von 20 K enthalten.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 40, 202. 1889.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 20, 871. 1890.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 179. 1891.

|                     | St.    | O.     | L.     |
|---------------------|--------|--------|--------|
| Maleinsäure         | 3263 K | —      | 3269 K |
| Fumarsäure          | 3201 „ | —      | 3187 „ |
| Maleinsäureanhydrid | — „    | 3364 K | 3347 „ |
| Citraconsäure       | —      | —      | 4823 „ |
| Itaconsäure         | —      | —      | 4766 „ |
| Mesaconsäure        | —      | —      | 4779 „ |
| Terebinsäure        | —      | 7786 „ | —      |
| Teraconsäure        | —      | 7964 „ | —      |

Während, wie man auch aus der Tabelle S. 410 entnehmen kann, isomere Stoffe meist sehr naheliegende Verbrennungswärmen haben, machen sich zwischen Malein- und Fumarsäure, sowie zwischen Citraconsäure und ihren Isomeren ganz erhebliche Unterschiede von etwa 60 K geltend. Auch ist bemerkenswert, dass Maleinsäureanhydrid eine beträchtlich höhere Verbrennungswärme hat, als Maleinsäure; es wird also bei der Bildung des Anhydrids Wärme im Betrage von 80 bis 100 K aufgenommen.

Citronensäure ist von Stohmann nach der Kaliumchloratmethode verbrannt worden und hat 4602 K ergeben. Spätere Bestimmungen in der Bombe<sup>1)</sup> ergaben 4746 K. Luginin<sup>2)</sup> fand gleichfalls 4746 K für die wasserfreie Säure; die wasserhaltige ergab 4714 K. Letzterer untersuchte ferner die um die Elemente des Wassers ärmeren Aconitsäure und erhielt 4801 K; das Hydrierungsprodukt der letzteren, die Tricarballysäure, ergab 5165 K.

**13. Schlussfolgerungen.** Homologe Säuren zeigen, wie alle homologen Stoffe, dieselben Unterschiede der Verbrennungswärme von rund 1590 K. Dies gilt nicht nur für die drei von Thomsen im gasförmigen Zustande untersuchten Säuren, sondern auch für die flüssigen und festen, wenn sie nur in vergleichbaren Zuständen untersucht werden. Doch muss betont werden, dass es sich hier nur um eine Annäherung handelt, und dass konstitutive Einflüsse sich auch bei der Verbrennungswärme geltend machen, welche in Gestalt von Unterschieden zwischen den Verbrennungswärmen isomerer Stoffe zur Geltung kommen. In der auf S. 410 mitgeteilten Tabelle finden sich Beispiele hierfür in ausreichender Zahl.

Womit diese Unterschiede im Zusammenhange stehen, lässt sich zur Zeit noch nicht allgemein aussprechen. Eine sehr allgemeine Beziehung von grossem Interesse hat F. Stohmann<sup>3)</sup> zwischen den Verbrennungs-

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 40, 352. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 179. 1891.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 40, 341. 1880.



wärmen und den später zu besprechenden Dissociations- oder Affinitätskonstanten der Säuren nachgewiesen, in dem Sinne, dass beide Grössen bei isomeren Stoffen in gleichem Sinne verschieden sind.

Da die Karbonsäuren sich schematisch als Verbindungen der ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe mit Kohlendioxyd auffassen lassen (z. B. Essigsäure,  $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ , gleich Methan,  $\text{CH}^4$ , plus Kohlendioxyd  $\text{CO}^2$ ), und letzteres als völlig verbrannter Stoff die Verbrennungswärme Null besitzt, so muss die Verbrennungswärme der Säuren der der entsprechenden Kohlenwasserstoffe nahe kommen. Dies ist in der That, wie man sich überzeugen kann, in grober Annäherung der Fall, und die Regel kann dazu dienen, unbekannte Verbrennungswärmen zu schätzen.

### § 6. Säurechloride, -bromide und -jodide.

Zu den wenigen organischen Verbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur schnell verlaufende Vorgänge ermöglichen, gehören die Chloride der Säuren. Berthelot hat die typischen Reaktionen derselben im Verein mit Luginin<sup>1)</sup> untersucht.

Acetylchlorid giebt mit Wasser



Subtrahiert man die Lösungswärme der Salzsäure, 173 K, und nimmt Rücksicht auf die Lösungswärme der Essigsäure, 4 K, so erhält man



für die Reaktion in molekularem Verhältnis.

Ganz ähnliche Zahlen giebt das Acetylbromid; insbesondere wurde für die Zersetzung mit Wasser 233 K gefunden.

Auch das Acetyljodid giebt nahestehende Werte; die Autoren fanden für die Zersetzung mit Wasser 214 K.

Da die Lösungswärmen der Brom- und Jodwasserstoffsäure die der Chlorwasserstoffsäure übertreffen, so bleiben für die Reaktion in molekularen Verhältnissen kleinere Wärmeentwicklungen, die indessen immer positiv sind. Daraus folgt, dass die umgekehrte Reaktion, Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Essigsäure, unter Bildung von Säurechlorid und Wasser unter Wärmeverbrauch erfolgen müsste; thatsächlich findet sie nicht statt.

Die Chloride und Bromide der höheren Fettsäuren verhalten sich ganz ähnlich den Acetylverbindungen. Butyrylchlorid wurde mit Kalilösung zersetzt und gab dabei 495 K; für die Reaktion mit Wasser folgt

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 289. 1875.

215 K. Die Zersetzung mit Wasser geht langsam vor sich, so dass die Messungen unsicherer werden; die Autoren teilen den Wert 219 K mit; das Mittel ist 217 K, also etwas weniger, als beim Acetylchlorid gefunden wurde.

Isobutyrylchlorid gab mit Kali 482 K; für die Reaktion mit Wasser folgt daraus 202 K. Ein direkter Versuch mit Wasser konnte nicht gemacht werden, da die Zersetzung zu langsam erfolgt. Die Zahl ist merklich kleiner, als die entsprechende für die normale Verbindung.

Butyrylbromid gab mit Kali 502 K, woraus für die Reaktion mit Wasser 224 K folgt. Für Isobutyrylbromid sind die Werte 505, resp. 227 K. Der grosse Unterschied, welcher bei den isomeren Chloriden aufgetreten war, ist hier verschwunden.

Von Valerylchloriden wurden drei untersucht. Das erste, aus Baldrianwurzelsäure hergestellt, gab mit Kali 483 K, mit Wasser daher 202 K.

Ein aus Oxydationssäure (aus Gärungsamylalkohol) gewonnenes Chlorid gab 490, resp. 206 K.

Endlich untersuchte Luginin eine von Butlerow herrührende Probe des Chlorids der Trimethyleessigsäure, welches 420, resp. 244 K gab. Auch hier machen sich deutliche Unterschiede bei den isomeren Verbindungen geltend; insbesondere trennt sich die tertiäre Trimethyleessigsäure scharf von den anderen. Dabei bewegen sich die erhaltenen Werte stets in denselben Gebieten.

Die Bromide der natürlichen und der Oxydations-Valeriansäure gaben 506, resp. 227 und 506 K, resp. 224 K. Die Unterschiede sind wie bei den Butyrylbromiden nur gering.

Malonylchlorid<sup>1)</sup>,  $C^3H^2O^2Cl^2$ , löst sich in 4 Natron mit 997 K. Subtrahiert man hiervon die Neutralisationswärme der Salzsäure und Malonsäure, so bleibt 442 K; die unmittelbare Zersetzung mit Wasser gab 445 K. Die Zahl schliesst sich denen für die Zersetzung anderer Säurechloride mit Wasser an.

## § 7. Äther, Ester und ähnliche Verbindungen.

1. Allgemeines. Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung verschiedener hydroxylierter Kohlenstoffverbindungen durch Sauerstoff, welche unter Austritt von Wasser erfolgt, ist durchschnittlich sehr gering und häufig von negativem Vorzeichen. So konnte seinerseits Berthelot auf Grundlage der immerhin recht genauen, von Favre und Silbermann im Verbrennungskalorimeter bestimmten Werte nicht viel mehr feststellen,

<sup>1)</sup> Berthelot, A. ch. ph. (6) 23, 566. 1891.

als dass die Bildung der Ester aus Alkoholen und organischen Säuren wahrscheinlich unter schwachem Wärmeverbrauch erfolge, und erst spätere, unmittelbare Messungen konnten Auskunft über den genauen Betrag einiger dieser Grössen bringen.

Der Wärmeverbrauch bei der Ausscheidung des Hydroxyls und Wasserstoffs wird also annähernd aufgewogen durch die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung der beiden Reste und des Hydroxyls mit Wasserstoff zu Wasser.

In die hierhergehörige Gruppe von Vorgängen gehört ausser der eigentlichen Esterbildung noch die Bildung der Äther, in welchen zwei Alkoholradikale durch Sauerstoff verbunden werden. Auch diese Stoffe haben eine Verbrennungswärme, welche sich nicht erheblich von der ihrer Erzeuger unterscheidet, da das gleichzeitig gebildete Wasser keine Verbrennungswärme besitzt. Indessen sind diese Beziehungen nur Annäherungen, die sich durchschnittlich viel weiter von der Wahrheit entfernen, als die analogen Beziehungen der salinischen Thermoneutralität.

2. Äther. Dimethyläther ist von Thomsen<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup> verbrannt worden. Das Ergebnis beträgt bei dem ersten 3494 K; bei dem letzten 3442 K; wie gewöhnlich hat die Bestimmung von Berthelot ein niedrigeres Ergebnis geliefert. Die Bildungswärme ist nach Thomsons Zahl



und [427] K bei konstantem Volum.

Berthelot giebt (l. c.) die Lösungswärme des Methyläthers in Wasser zu 83 K an.

Äthylmethyläther entwickelt (Thomsen, l. c. 147) bei der Verbrennung 5059 K, zeigt somit eine Bildungswärme von 502 und [481] K.

Diäthyläther ist schon vor beinahe hundert Jahren thermochemisch untersucht worden; Lavoisier und Laplace verbrannten ihn in ihrem Eiskalorimeter und erhielten in unseren Einheiten etwa 4400 K.

Später fand Dulong<sup>3)</sup> 6980 K, Favre und Silbermann<sup>4)</sup> 6686 K; Thomsen hat<sup>5)</sup> zu drei verschiedenen Zeiten, 1880, 1882 und 1884, und mit verschiedenen Apparaten die Verbrennungswärme des Äthers gemessen. Die Mittelwerte der drei Reihen sind 6600, 6586 und 6602 K; als endgültiges Mittel nimmt Thomsen den Wert 6596 K an. Daraus ergibt sich die Bildungswärme 591 und [565] K.

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 146.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 181. 1881.

<sup>3)</sup> C. r. 7, 871.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 433. 1852.

<sup>5)</sup> Th. U. IV, 147,

Für Methylallyläther erhielt Thomsen die Verbrennungswärme 6272 *K* und die Bildungswärme 232 und [212] *K*.

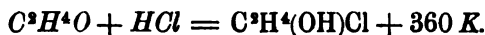
Diallyläther gab 9111 *K*, und die Bildungswärme 38 resp. [12] *K*. Methylpropargyläther entwickelte 6038 *K* beim Verbrennen; seine Bildungswärme ist daher negativ, — 217 und — [232] *K*.

3. Äthylenoxyd. Von den Äthern mit zwei einwertigen Radikalen ist das Oxyd des zweiwertigen Äthylens in seinem chemischen Verhalten wesentlich verschieden. Seine Verbrennungswärme ist von Berthelot und Thomsen bestimmt worden. Der erstere<sup>1)</sup> erhielt, nach der Explosionsmethode auf konstanten Druck bezogen, 3084 *K*, der zweite<sup>2)</sup> im Universalbrenner 3126 *K*. Aus Thomsens Zahl berechnet sich die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung zu 126 und [117] *K*.

Berthelot hat ferner die Dampfwärme gleich 61 *K* und die Lösungswärme in Wasser gleich 15 *K* gefunden.

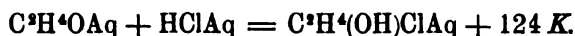
Die Verbrennungswärme des um die Elemente des Wassers reicheren Glycols beträgt 3018 *K*, so dass die Bildung desselben aus Äthylenoxyd und Wasser in Gasform 108 *K* entwickeln würde. Die Zahl ist viel grösser als die analoge für die Bildung der Äther einwertiger Alkoholradikale.

Durch unmittelbare Wechselwirkung von Äthylenoxyd und Salzsäure entsteht Äthylenchlorhydrin. Berthelot hat den Vorgang im Kalorimeter ausgeführt und erhielt



Die Zahl kommt der analogen Bildungswärme des Chlorammoniums, 425 *K*, nahe.

Für die wässrige Lösung müssen die Lösungswärmen in Rechnung gezogen werden, 76, 173 und 13 *K*. Die Verbindungswärme ergibt sich dann zu 124 *K*. Auch durch einen unmittelbaren Versuch fand Berthelot



Die Zahl stimmt mit der Neutralisationswärme des Chlorammoniums ganz überein; auch erinnern die basischen Eigenschaften des Äthylenoxyds an die des Ammoniaks.

4. Methylal und Orthoameisensäureäther. Der erstgenannte Stoff ist von Berthelot<sup>3)</sup> und Ogier<sup>4)</sup> sowie von Thomsen untersucht worden. Jene erhielten nach der Explosionsmethode [4396], für konstanten Druck

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 374. 1882.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 384. 1882.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 150.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 199. 1881.

4407  $K$ ; Thomsen fand <sup>1)</sup> 4761  $K$ . Der Unterschied ist enorm. Berthelot und Ogier haben ferner die Molekularwärme des flüssigen Methylals, seine Dampfwärme und seine Lösungswärme in Wasser bestimmt und 0396, 68.3 und + 32  $K$  gefunden.

Mit dem Methyläther steht die erwähnte Verbindung und der Orthoameisensäureäther in einer einfachen Beziehung, die aus der nachstehenden Zusammenstellung der Formeln hervorgeht:

|                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| Methyläther            | $\text{CH}^3\text{OCH}^3$     |
| Methylal               | $\text{CH}^2(\text{OCH}^3)^2$ |
| Orthoameisensäureäther | $\text{CH}(\text{OCH}^3)^3$ . |

Thomsen erhielt bei der Verbrennung des letzteren 5992  $K$ , woraus die Bildungswärme 1195 und [1163]  $K$  folgt. Die Verbrennungswärmen der drei Stoffe betragen somit 3494, 4761 und 5992  $K$ , und die Unterschiede 1267 und 1231  $K$  stehen sich einigermassen nahe.

Für Acetal,  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2$ , erhielt Luginin <sup>2)</sup> die Verbrennungswärme 9186  $K$ , für Mesityloxyd,  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$ , 8461  $K$ .

5. Ester anorganischer Säuren. Die Verbindung der Salpetersäure mit den Alkoholen erfolgt unter Wärmeentwicklung, die von Berthelot <sup>3)</sup> gemessen worden ist. Die Versuche sind schwierig anzustellen; auch hat der Autor nicht die Einzelheiten seiner Messungen gegeben, so dass man über die Genauigkeit der Ergebnisse einigermassen ungewiss ist. Die gefundenen Zahlen sind

|           |                                                                                                                                                         |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alkohol   | $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH} + \text{HNO}^3 = \text{C}^2\text{H}^5\text{ONO}^3 + \text{H}^2\text{O} + 62 \text{ } K$                                  |
| Glycerin  | $\text{C}^3\text{H}^7(\text{OH})^3 + 3\text{HNO}^3 = \text{C}^3\text{H}^7(\text{ONO}^3)^3 + 3\text{H}^2\text{O} + 147 \text{ } K$                       |
| Mannit    | $\text{C}^6\text{H}^{14}(\text{OH})^6 + 6\text{HNO}^3 = \text{C}^6\text{H}^{14}(\text{ONO}^3)^6 + 6\text{H}^2\text{O} + 235 \text{ } K$                 |
| Cellulose | $\text{C}^{12}\text{H}^{30}\text{O}^{10} + 5\text{HNO}^3 = \text{C}^{12}\text{H}^{30}\text{O}^5(\text{ONO}^3)^5 + 5\text{H}^2\text{O} + 570 \text{ } K$ |
| Stärke    | $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 + \text{HNO}^3 = \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4\text{ONO}^3\text{H}^2\text{O} + 124 \text{ } K$                   |

Die Zahlen steigen von 39 bis auf 124  $K$  für ein Äquivalent Salpetersäure. Auf verdünnte Lösungen der letzteren berechnet würden sie negativ werden.

Methylnitrat ist von Thomsen <sup>4)</sup> verbrannt worden. Es wurden für den gasförmigen Stoff bei 18° 1809  $K$  gefunden.

Auch einige Ester der salpetrigen Säure sind von Thomsen <sup>5)</sup> verbrannt worden. Es ergab sich

|                                                 | Verbrennung |
|-------------------------------------------------|-------------|
| Äthylnitrit $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONO}$    | 3342 $K$    |
| Isobutylnitrit $\text{C}^4\text{H}^9\text{ONO}$ | 6477 „      |
| Amylnitrit $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{ONO}$  | 8126 „      |

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 154.

<sup>2)</sup> C. r. 100, 63. 1885.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 324. 1876.

<sup>4)</sup> Th. U. IV, 213.

<sup>5)</sup> Th. U. IV, 216.

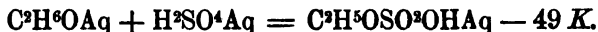
Bei der Verbrennung bilden sich immer gewisse Mengen von Salpetersäure, welche besonders bestimmt und in Rechnung gebracht wurden; auch schreibt Thomsen wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung insbesondere den beiden letzten Werten einen geringen Grad von Genauigkeit zu.

Die den Nitriten isomeren Nitroverbindungen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, von denen einige gleichfalls durch Thomsen untersucht sind, mögen hier auch ihre Stelle finden. Die gefundenen Zahlen sind

|                                              | Verbrennung |
|----------------------------------------------|-------------|
| Nitromethan $\text{CH}^3\text{NO}^2$         | 1809 K      |
| Nitroäthan $\text{C}^2\text{H}^5\text{NO}^2$ | 3379 „      |

Die Verbrennungswärme ist etwas grösser, als die der isomeren Nitrite.

6. Schwefelsäureverbindungen der Alkohole. Die Bildung der Äthylschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure ist von Berthelot<sup>1)</sup> im Kalorimeter untersucht worden, indem er einmal die beiden Stoffe aufeinander wirken liess und das Produkt mit Wasser verdünnte, und andererseits dieselben für sich in Wasser auflöste. Der Unterschied beider Wärmetönungen entspricht dem Unterschiede der Endzustände. Es ergibt sich



In verdünnter Lösung würde die Bildung der Äthylschwefelsäure Wärme verbrauchen; sie findet thatsächlich nur mit konzentrierten Flüssigkeiten statt, wobei durch die Einwirkung des gebildeten Wassers auf die überschüssige Schwefelsäure die Wärmetönung positiv wird.

Andere Alkohole geben sehr nahestehende Wärmetönungen, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

|                  | Bildung der Alkylschwefelsäure | Lösung des Alkohols |
|------------------|--------------------------------|---------------------|
| Methylalkohol    | — 51 K                         | + 20 K              |
| Äthylalkohol     | — 47 „                         | + 25 „              |
| Propylalkohol    | — 41 „                         | + 31 „              |
| Isopropylalkohol | — 33 „                         | + 35 „              |
| Isobutylalkohol  | — 22 „                         | + 29 „              |
| Amylalkohol      | — 2 „                          | + 28 „              |
| Glycerin         | — 32 „                         | + 15 „              |

Berthelot hat die Neutralisationswärme der Äthylschwefelsäure bestimmt und sie wie Thomsen gleich der der Salzsäure gefunden, 137 K für Natron und 278 K für Baryt. Ferner wurden folgende Lösungswärmen bestimmt:

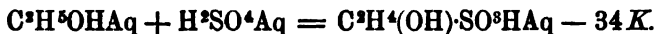
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 307. 1876.

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| $C^2H^4O.SO^2.Na.H^2O$   | — 31.4 $K$ |
| $C^2H^4O.SO^2.Na$        | — 10.2 „   |
| $(C^2H^4OSO^2)^2Ba.H^2O$ | — 42.6 „   |
| $(C^2H^4OSO^2)Ba$        | + 7.0 „    |

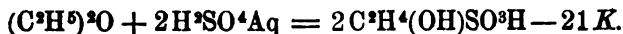
Durch Einleiten von Äthylen in rauchende Schwefelsäure und Verdünnung des Produkts mit Wasser einerseits, und durch Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser unter gleichen Verhältnissen andererseits bestimmte Berthelot<sup>1)</sup> die Bildungswärme der Isäthionsäure aus den genannten Komponenten



Andererseits stellte er<sup>2)</sup> Isäthionsäure durch Einwirkung von Alkohol auf rauchende Schwefelsäure her. Die gleichzeitig entstandene Äthylschwefelsäure wurde durch Zersetzen in der Hitze bestimmt. Es ergab sich

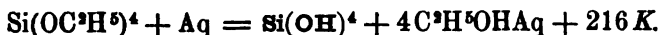


Die Reaktionswärme ist von der entsprechenden bei der Bildung der analogen Äthylschwefelsäure (— 47  $K$ ) wenig verschieden, obwohl die letztere sich beim Kochen ihrer Lösung äusserst leicht zersetzt, während die erstere völlig beständig ist. Endlich wurde Isäthionsäure aus Äther<sup>3)</sup> und rauchender Schwefelsäure gewonnen



Die Wärmetönung kommt der für reinen Alkohol gültigen, — 9  $K$ , ziemlich nahe<sup>4)</sup>, woraus zu folgern ist, dass die Umwandlung von Alkohol in Äther und Wasser oder umgekehrt ohne wesentliche Wärmetönung vor sich geht. Das Gleiche ergibt sich aus den Verbrennungswärmen.

7. **Kieselsäureester.** Ogier hat<sup>5)</sup> Kieselsäureester mit Wasser zerlegt und dabei eine Wärmeentwicklung beobachtet



Da die Lösung des Alkohols 102  $K$  entwickelt, so ergibt sich für die Reaktion der (hydratischen) Kieselsäure auf Alkohol unter Bildung von Kieselsäureester und Wasser ein Wärmeverbrauch von — 114  $K$ .

Bei einem anderen Versuch wurde Chlorsilicium in überschüssigem Alkohol gelöst. Es entwickeln sich dabei 423  $K$ . Durch besondere Ver-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 305. 1876.

<sup>2)</sup> l. c. 315.

<sup>3)</sup> l. c. 333.

<sup>4)</sup> Der Wert — 34  $K$  gilt für verdünnten Alkohol; für reinen ist die Lösungswärme, 25  $K$ , in Abzug zu bringen.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (4) 20, 39. 1880.

suche wurde festgestellt, dass die Absorption von  $4\text{HCl}$  in einem Gemenge von Alkohol und Kieselsäureester  $534\text{ K}$  entwickelt, so dass die Umwandlung von Chlorsilicium und Alkohol in Kieselsäureester und gasförmigen Chlorwasserstoff —  $111\text{ K}$  geben würde. Die Zersetzung von Chlorsilicium mit Wasser entwickelt  $690\text{ K}$  nach Berthelot; entweicht der Chlorwasserstoff gasförmig, so muss die Lösungswärme  $693\text{ K}$  abgezogen werden, so dass die Umwandlung —  $3\text{ K}$  entwickelt. Somit entspricht der Bildung des Esters aus Kieselsäure und Alkohol ein Wärmeeffekt von  $114\text{ K}$ , wie oben.

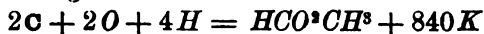
8. **Kohlensäureester.** Dimethylkarbonat und Diäthylkarbonat sind von Thomsen<sup>1)</sup> untersucht worden. Die Verbrennungswärmen sind  $3576$  und  $6741\text{ K}$ . Die zweifache Verbrennungswärme der entsprechenden Alkohole, von denen sich die Ester nur durch die Elemente des Kohlendioxyds und Wassers unterscheiden, ist  $3644$  und  $6810\text{ K}$ ; die Bildung aus Alkohol und Kohlendioxyd würde, wenn alle Stoffe<sup>2)</sup> gasförmig angenommen würden,  $39$  und —  $38\text{ K}$  verbrauchen.

Die Bildungswärmen der Ester aus den Elementen sind

|                                                      |                                       |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Dimethylkarbonat $\text{CO}(\text{OCH}^3)^2$         | $1202\text{ K}$ und $[1182]\text{ K}$ |
| Diäthylkarbonat $\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ | $1389$ „ „ $[1357]$ „                 |

Luginin<sup>3)</sup> fand die Verbrennungswärme des flüssigen Diäthylkarbonats gleich  $6423\text{ K}$ , die des Dimethylkarbonats gleich  $3397\text{ K}$ .

9. **Ester der Ameisensäure.** Methylformiat ist von Thomsen<sup>4)</sup> nach seiner gewöhnlichen Methode verbrannt worden und hat  $2412\text{ K}$  ergeben. Die Bildungswärme ist daher



und bei konstantem Volum  $[829]\text{ K}$ .

Berthelot und Ogier<sup>5)</sup> haben denselben Stoff in ihrer kalorimetrischen Bombe untersucht und die auf konstanten Druck bezogene Verbrennungswärme  $2387\text{ K}$  gefunden. Sie geben ferner an: Molekulärwärme zwischen  $13^\circ$  und  $29^\circ$   $0.310\text{ K}$ , Dampfwärme  $69\text{ K}$ , Lösungswärme in Wasser  $11.3\text{ K}$ . Favre und Silbermann<sup>6)</sup> fanden für die flüssige Substanz  $2518\text{ K}$ .

Aus den Verbrennungswärmen von Methylalkohol und Ameisensäure, deren Summe  $2516\text{ K}$  beträgt, und der Dampfwärme des Wassers,  $107\text{ K}$ ,

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 212.

<sup>2)</sup> Bei der Rechnung müssen  $107\text{ K}$ , die Dampfwärme von einer Molekel Wasser, in Abzug gebracht werden, weil die Verbrennungswärmen sich auf flüssiges Wasser beziehen.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 8, 133. 1886.

<sup>4)</sup> Th. U. IV, 200.

<sup>5)</sup> A. ch. ph (5) 23, 207. 1881.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (8) 34, 441. 1852.



folgt für die Wechselwirkung der gasförmigen Stoffe eine äusserst geringe Wärmetönung.

Auch für Äthylformiat liegen von denselben Autoren Versuche vor. Favre und Silbermann gaben für flüssigen Ester 3894 *K* an, Berthelot und Ogier für gasförmigen 3880 *K*, Thomsen 4001 *K* gleichfalls für gasförmigen Ester. Aus der Zahl der letzteren folgen die Bildungswärmen 877 und [860] *K*. Die Wärmetönung für die Reaktion der gasförmigen Stoffe reduziert sich auf  $-6\text{ }K$ .

Propylformiat ist nur von Thomsen<sup>1)</sup> untersucht worden. Die Verbrennungswärme ist 5588 *K*, die Bildungswärme daher 916 und [893] *K*. Die Reaktionswärme der gasförmigen Bestandteile ergibt sich zu  $-13\text{ }K$ .

Von demselben Autor sind nachfolgende Ester verbrannt worden:

|                 | Verbrennung   | Bildung                       |
|-----------------|---------------|-------------------------------|
| Isobutylformiat | 7199 <i>K</i> | 1931 <i>K</i> [1002] <i>K</i> |
| Allylformiat    | 5279 „        | 542 „ [515] „                 |

Die Reaktionswärme der gasförmigen Bestandteile ist  $-25\text{ }K$  und  $-42\text{ }K$ .

10. **Ester der Essigsäure.** Methylacetat ist im flüssigen Zustande von Favre und Silbermann<sup>2)</sup> untersucht worden und hat als Verbrennungswärme 3954 *K* ergeben. Thomsen<sup>3)</sup> fand für den gasförmigen Stoff 3992 *K*, woraus sich die Bildungswärme zu 886 und [869] *K* ergibt. Im Vergleich zum isomeren Äthylformiat ist die Verbrennungswärme etwas kleiner. Für die Wechselwirkung der gasförmigen Bestandteile berechnet sich ein Wärmeverbrauch von  $-20\text{ }K$ .

Die Bildungswärme des Essigäthers ist von Berthelot<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Alkohol gemessen worden, indem zuerst das Chlorid auf einen Überschuss von wasserfreiem Alkohol reagierte, und dann das Ganze mit viel Wasser verdünnt wurde. Die Einzelheiten fehlen wieder, das Ergebnis ist, auf die reinen Stoffe bezogen,



In verdünnter Lösung wurden  $-18\text{ }K$  absorbiert; die Lösungswärme des Esters beträgt  $+31\text{ }K$ . Für den gasförmigen Zustand steigt der Wärmeverbrauch auf  $-66\text{ }K$ .

Die Bestimmung der Verbrennungswärme des Äthylacetats ist von Favre und Silbermann und Thomsen (l. c.) ausgeführt worden; jene erhielten für flüssigen Ester 5544 *K*. Thomsen hat sich viel Mühe um

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 208.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 441. 1852.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 202.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 342. 1876.

die Gewinnung eines vollkommen reinen Produkts gegeben und 5466 *K* erhalten. Die Bildungswärme ist darnach 1038 und [1015] *K*. Für die Reaktion von Alkohol und Säure in Gasform erhält man + 89 *K*, im Gegensatz zu Berthelots Bestimmung. Da die von Thomsen bestimmte Zahl auch nach anderer Seite gegen vorhandene Analogien verstösst, so hat dieser die Vermutung ausgesprochen, dass der Essigäther eine andere als die ihm zugeschriebene Konstitution besitze<sup>1)</sup>.

Amylacetat giebt nach Favre und Silbermann<sup>2)</sup> die Verbrennungswärme 10370 *K*.

Im Anschluss an diese Verbindungen mag erwähnt werden, dass Luginin<sup>3)</sup> die Verbrennungswärme des Acetessigesters,  $\text{CH}^3\text{CO}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}^3\text{H}^5$ , zu 7536 *K* bestimmt hat.

Allylacetat giebt nach demselben<sup>4)</sup> 6558 *K*.

11. Ester der höheren Fettsäuren. Thomsen hat Methylpropionat<sup>5)</sup> in Gasform verbrannt und 5540 *K* erhalten, was eine Bildungswärme von 964 und [941] *K* und eine Reaktionswärme der Komponenten von 40 *K* ergibt.

Methylisobutytrat ergab (l. c. 209) als Verbrennungswärme 7169 *K*, als Bildungswärme 961 und [938] *K*.

Favre und Silbermann<sup>6)</sup> bestimmten folgende Verbrennungswärmen:

|               |               |
|---------------|---------------|
| Methylbutyrat | 6936 <i>K</i> |
| Äthylbutyrat  | 8934 „        |
| Methylvalerat | 8562 „        |
| Äthylvalerat  | 10190 „       |
| Amylvalerat   | 14710 „.      |

Neuerdings hat Luginin<sup>7)</sup> folgende Verbrennungswärmen angegeben:

|                  |               |
|------------------|---------------|
| Äthylbutyrat     | 8513 <i>K</i> |
| Äthylisobutytrat | 8457 „.       |

12. Ester anderer Säuren. Äthyloxalat wird durch Natron sehr schnell zerlegt, so dass Berthelot<sup>8)</sup> darauf eine Bestimmung der Verbindungswärme gründen konnte. Es ergab sich



Daraus folgt, dass der Zerfall des Esters durch viel Wasser unter einer Wärmeentwicklung von 66 *K* erfolgt. Auf die reinen Stoffe, flüssigen

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 307.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 433. 1852.

<sup>3)</sup> C. r. 91, 329. 1880.

<sup>4)</sup> C. r. 99, 1118. 1884.

<sup>5)</sup> Th. U. IV, 204.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 477. 1852.

<sup>7)</sup> C. r. 101, 1155. 1885. — A. ch. ph. (6) 8, 128. 1886.

<sup>8)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 338. 1876.

Alkohol und Ester und feste Oxalsäure bezogen, wird der Wärmeverbrauch — 38 *K*.

Die Lösungswärme des Esters ergab sich zu 31 *K*.

Das feste Methyloxalat, dessen Lösungswärme — 22 *K* beträgt, zerfällt mit Wasser fast ohne Wärmetönung, 1 *K*, das gelöste mit + 23 *K*. Die reinen Stoffe verbinden sich unter Wärmeentwicklung, 16 *K*.

Luginin<sup>1)</sup> hat folgende Verbrennungswärmen gemessen:

|                           |               |
|---------------------------|---------------|
| Äthylloxalat              | 7162 <i>K</i> |
| Äthylmalonat              | 8606 „        |
| Äthylsuccinat             | 10077 „       |
| Äthylacetat <sup>2)</sup> | 6560 „        |
| Äthylcitrat               | 14597 „       |

Stohmann<sup>3)</sup> fand durch Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe:

|                                        |                               |
|----------------------------------------|-------------------------------|
| Dimethyloxalat $C^6H^8O^4$             | 4021 <i>K</i> [4024] <i>K</i> |
| Dimethylsuccinat (fest) $C^6H^{10}O^4$ | 7036 „ [7033] „               |
| „ (flüssig) „                          | 7085 „ [7082] „               |
| Dimethylfumarat $C^6H^8O^4$            | 6647 „ [6647] „               |
| Trimethylcitronat $C^9H^{14}O^7$       | 9835 „ [9835] „               |

Glycerin und einige Fettsäureester desselben sind von Stohmann<sup>4)</sup> mittels der kalorimetrischen Bombe untersucht worden:

|                                 |                               |
|---------------------------------|-------------------------------|
| Glycerin $C^3H^8O^3$            | 3971 <i>K</i> [3968] <i>K</i> |
| Di-Erucin $C^{17}H^{32}O^5$     | 69795 „ [69682] „             |
| Di-Brassidin $C^{17}H^{32}O^5$  | 69587 „ [69424] „             |
| Tri-Erucin $C^{27}H^{52}O^8$    | 102655 „ [102486] „           |
| Tri-Brassidin $C^{27}H^{52}O^8$ | 102360 „ [102191] „           |
| Tri-Laurin $C^{18}H^{34}O^6$    | 57070 „ [56974] „             |
| Tri-Myristin $C^{22}H^{42}O^8$  | 66505 „ [66397] „             |

Für das Trilaurin hatte Luginin<sup>5)</sup> früher 57074 *K*, für das Tri-myristin 66019 *K* gefunden. Die Zahlen sind für die Berechnung der von den Bestandteilen der Nahrungsmittel bei der Verdauung erzeugten Wärmemengen von Bedeutung.

Ossipoff<sup>6)</sup> bestimmte:

|                             |         |               |
|-----------------------------|---------|---------------|
| Traubens. Methyl            | [6184]  | 6182 <i>K</i> |
| Rechtweins. Methyl          | [6195]  | 6192 „        |
| Fumars. Methyl              | [6613]  | 6613 „        |
| Maleins. Methyl             | [6696]  | 6696 „        |
| α-Dimethylbernsteins. Äthyl | [12969] | 12982 „       |
| β- „ „                      | [13036] | 13049 „       |

<sup>1)</sup> C. r. 99, 1118. 1884.

<sup>2)</sup> C. r. 101, 1154. 1885.

<sup>3)</sup> Journ. f. pr. Ch. 40, 348. 1889.

<sup>4)</sup> Journ. f. pr. Ch. 42, 369. 1890.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 11, 226. 1887.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (6) 20, 371. 1890.

**13. Säureanhydride.** Essigsäureanhydrid zersetzt sich mit Wasser zu langsam, als dass die Umwandlung in Essigsäure thermochemisch untersucht werden könnte; viel schneller erfolgt der Übergang bei Gegenwart von Natron. Berthelot und Luginin<sup>1)</sup> erhielten dabei 406 *K*. Nach Abzug der Neutralisationswärme der Essigsäure,  $2 \times 133$  *K*, bleibt



Die Verbrennungswärme des Essigsäureanhydrids ist von Thomsen<sup>2)</sup> zu 4601 *K* bestimmt worden. Bei der Umwandlung von zwei Molekeln Essigsäure in Anhydrid und Wasser fände in gasförmigem Zustande eine starke Wärmeabsorption von  $-198$  *K* statt.

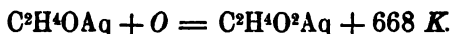
Berthelot<sup>3)</sup> erhielt für die Molekularwärme des Anhydrids zwischen  $22^\circ$  und  $122^\circ$  0.444 *K*. Die totale Dampfwärme zwischen  $22^\circ$  und  $137^\circ$  beträgt 118 *K*.

Propionsäureanhydrid hat nach Luginin<sup>4)</sup> im flüssigen Zustande die Verbrennungswärme 7471 *K*. Dieselbe ist grösser, als die doppelte Verbrennungswärme der Propionsäure, 7338 *K*, welche gleichzeitig von Luginin gemessen wurde; die Anhydridbildung erfolgt also unter Energieaufnahme im Betrage von 133 *K*.

### § 8. Aldehyde und Ketone.

**1. Acetaldehyd.** Thomsen<sup>5)</sup> hat Acetaldehyd in Gasform verbrannt und 2819 *K* erhalten. Die Bildungswärme folgt daraus gleich 433 und [425] *K*.

Nach einer anderen Methode, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat hat Berthelot<sup>6)</sup> die thermische Beziehung zwischen Aldehyd und Essigsäure festgestellt. Bei der Vermischung beider wird das Permanganat nur zu Hyperoxyd reduziert; Berthelot vollendete daher die Reduktion zu Oxydul mit Oxalsäure. Die Einzelheiten werden nicht angegeben, sondern nur das Endresultat



Die latente Wärme des Aldehyds fand derselbe gleich 60 *K*, bei gewöhnlicher Temperatur, seine Lösungswärme in Wasser beträgt 36 *K*. Unter Rücksicht auf die Dampf- und Lösungswärme würde für den gasförmigen Zustand die Oxydationswärme etwa 700 *K* betragen, während aus Thomsens Zahl sich nur 566 *K* berechnet. Der Unterschied ist sehr gross.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 6, 294. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 12, 534. 1877.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 173.

<sup>4)</sup> Th. U. IV, 183.

<sup>5)</sup> C. r. 101, 1062. 1885.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 174. 1876.

Acetaldehyd giebt<sup>1)</sup> mit Natron eine nicht unbeträchtliche Wärme-  
wirkung, 43 *K*. Dieselbe vollzieht sich in zwei Phasen, indem fast  
momentan 25 *K* entwickelt werden, worauf in etwa fünf Minuten die  
zweite Wärmeentwicklung beendet ist. Durch starke Verdünnung wird  
die Verbindung beinahe völlig wieder aufgehoben. In dieser Beziehung  
verhält Aldehyd sich wie ein mehrwertiger Alkohol, und es ist bekannt,  
dass auch chemische Gründe vorliegen, in seiner wässrigen Lösung die  
Verbindung  $\text{CH}^3.\text{C}(\text{OH})^2\text{H}$  anzunehmen.

Das durch Kondensation von drei Molekeln Aldehyd entstehende  
Paraldehyd verbrennt nach Luginin<sup>2)</sup> mit 8132 *K*.

Ein anderes Kondensationsprodukt, das Aldol von Wurtz, hat nach  
demselben die Verbrennungswärme 5469 *K* für  $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$ .

2. Chloral. Berthelot<sup>3)</sup> fand die Molekularwärme des Trichlor-  
acetaldehyds,  $\text{CCl}^3.\text{COH}$ , gleich 0.382 *K* zwischen 17° und 81°.

Die Molekularwärme des Hydrats im festen Zustande zwischen 17°  
und 44° ist 0.341 *K*, im flüssigen Zustande zwischen 51° und 88°  
0.778 *K*, also mehr als doppelt so gross. Die Schmelzwärme beträgt  
55 *K*, ist also sehr bedeutend.

Die Lösungswärme des Chlorals ist +119 *K*. Die des Hydrats  
ändert sich erheblich mit der Temperatur: sie ist -2.0 *K* bei 15° und  
-8.4 bei 22°, also annähernd -0.09 *K* (*t* - 13) bei *t*°.

Der Zerfall des Chlorals durch Alkalien in Ameisensäure und  
Chloroform erfolgt auch in verdünnter Lösung quantitativ und ent-  
wickelt 132 *K*. Der Neutralisation der Ameisensäure entsprechen 133 *K*,  
so dass der fragliche Vorgang mit Wasser ohne merkliche Wärme-  
tönung erfolgt.

Die gleiche Reaktion mit unlöslichem Chloral gab 162 *K*, so dass  
dessen Bildung aus gelöstem 30 *K* verbrauchen würde. Bezogen auf  
reines Chloral ist die Umwandlungswärme daher 89 *K*.

Die Dampfwärme des Chlorals ist 80 *K*, die des Chloralhydrats  
219 *K*.

Daraus folgt die Verbindungswärme von Chloral und Wasser zu  
festem Hydrat zu 122 *K*, die der Dämpfe zu dampfförmigem Hydrat  
zu 20 *K*. Der grosse Unterschied entspricht der nahezu vollständigen  
Dissociation des Chloralhydratdampfes in Chloral- und Wasserdampf  
(vgl. I, 200).

Dem Chloralhydrat völlig analog ist das Chloralalkoholat,  $\text{CCl}^3.\text{COH}$ ,

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 315. 1873.

<sup>2)</sup> C. r. 101, 1061. 1885.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 20, 521. 1880; ib. 12, 536. 1877.

$C^2H^6O$ . Berthelot<sup>1)</sup> hat die Bildungswärme desselben bestimmt, indem er es in Wasser auflöste; dabei wurde keine Temperaturänderung beobachtet. Desgleichen mischen sich Lösungen von Chloral und Alkohol ohne Wärmewirkung. Somit ist die Verbindungswärme des Chloralalkoholats gleich der Summe der Lösungswärmen beider Bestandteile,  $25 + 119 = 144 K$ , etwas grösser als die des Chloralhydrats. Das flüssige Alkoholat würde sich bei  $50^\circ$  mit  $98 K$  bilden, denn beim Lösen des auf  $50^\circ$  erwärmten geschmolzenen Alkoholats in Wasser werden  $71 K$  frei, während die Erwärmung der Bestandteile bis  $80^\circ$   $25 K$  beansprucht.

Zwischen  $50^\circ$  und  $105^\circ$  ist die Molekularwärme  $0.985 K$ , während die der Bestandteile zusammen etwa  $0.73 K$  beträgt. Die Molekularwärme der festen Substanz hat nicht bestimmt werden können, da dieselbe bei  $37^\circ$  schon erweicht und je nach der Dauer des Erwärmens ganz verschiedene Resultate giebt.

Die vom Dampfe des Chloralalkoholats zwischen  $115^\circ$  und  $16^\circ$  abgegebene Wärme, wobei der Körper in Wasser aufgelöst wird; beträgt  $360 K$ . Die beiden Bestandteile würden  $376 K$  geben; somit wirken die Dämpfe mit  $+ 16 K$  aufeinander ein. Doch ist diese Zahl ziemlich unsicher, da der Dampf des Chloralalkoholats seine Bestandteile nicht in normalen Verhältnissen enthält, sondern zu Anfang der Destillation einen Überschuss von Alkohol; der Autor hat darauf allerdings Rücksicht zu nehmen gesucht.

**3. Propionaldehyde.** Die von Thomsen<sup>2)</sup> gemessene Verbrennungswärme ist  $4407 K$ , die Bildungswärme darnach  $471$  und  $[457] K$ .

Berthelot<sup>3)</sup> oxydierte in derselben Weise wie den Acetaldehyd auch den Propionaldehyd in wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat und teilt ohne Angabe von Versuchszahlen als Endergebnis die auf gelöste Stoffe bezogene Oxydationswärme  $703 K$  mit, die für die wasserfreien Substanzen auf  $738 K$  steigt. Nach Thomsens Verbrennungen betrüge die Oxydationswärme nur  $542 K$  im Gaszustande. Die Reduktion auf flüssige Stoffe könnte die Zahl um höchstens 20 bis 30 Einheiten ändern, so dass hier derselbe grosse Unterschied besteht, wie beim Acetaldehyd.

Die Lösungswärme beträgt  $+ 40 K$ .

**4. Höhere Aldehyde.** Thomsen hat noch den Isobutyraldehyd verbrannt und die Verbrennungswärme  $5999 K$  erhalten.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 391. 1881.

<sup>2)</sup> Th. U. IV, 174.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 10, 369. 1877.

Ferner rühren von Luginin<sup>1)</sup> folgende Messungen her:

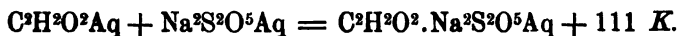
|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| Valeraldehyd                | 7422 <i>K</i> |
| Önanthol                    | 10626 „       |
| Crotonaldehyd <sup>2)</sup> | 5428 „        |

5. **Glyoxal.** Dieser Stoff ist sehr eingehend von de Forcrand<sup>3)</sup> studiert worden. Er geht mit einem Überschuss von verdünntem Natron leicht in Glycolsäure über und entwickelt dabei 180 *K*. Verdünnte Glycolsäure giebt unter diesen Umständen 146 *K*, so dass die Wasseraufnahme und Atomverschiebung 34 *K* entwickelt. Der Umwandlung von Glyoxal in Glycolid entspräche die Wärmetönung + 50 *K*.

Gelöstes Glyoxal giebt mit Natron 192 *K*, so dass die Lösungswärme — 12 *K* beträgt.

Isomer mit dem Glyoxal ist das Anhydrid der Glycolsäure ( $C^2H^2O^3$ , Glycolid), welches durch Erhitzen von monochloressigsaurem Natrium erhalten wurde. Es löst sich in Natron mit 120 *K* auf. Da verdünnte Glycolsäure dabei 136 *K* giebt, so entspricht der Auflösung des Glycolids unter Wasseraufnahme einer Wärmeentbindung von — 16 *K*. Dagegen würde sich krystallisierte Glycolsäure aus Glycolid und Wasser unter Entwicklung von 12 *K* bilden.

Die charakteristische Verbindung der Aldehyde mit den Alkalibisulfiten lässt sich auch beim Glyoxal erhalten, welches zwei Atome der letzteren, entsprechend den beiden Aldehydgruppen, aufnimmt. Die krystallisierte Substanz entspricht der Formel  $C^2H^2O^3 \cdot Na^2S^2O^5 \cdot 2H^2O$  und lässt sich nicht wasserfrei erhalten. Die Lösung wurde mit vier Äquivalenten Natron zersetzt und gab dabei 344 *K*. Davon kommen auf den Übergang des Natriummetasulfit (auf welches de Forcrand die Verbindungswärme bezieht) in neutrales Sulfit 271 *K*, auf die Wirkung zwischen Glyoxal und zwei Äquivalenten Natron 187 *K*, auf die Wechselwirkung zwischen Natriumglycolat und Natriumsulfit endlich 3 *K*, so dass bleibt



Eine ähnliche Zahl wurde bei unmittelbarer Wechselwirkung zwischen Glyoxal und Natriummetasulfit oder schwefliger Säure erhalten, doch geht die Verbindung langsam vor sich, und die Wärmetönung ist nicht gut zu messen.

Das krystallisierte Glyoxalbisulfit hat die Lösungswärme — 97 *K*. Ähnliche Versuche hat de Forcrand mit den entsprechenden Kali- und

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 140. 1880; ib. 23, 388. 1881.

<sup>2)</sup> C. r. 100, 63. 1885.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 187. 1884.

Barytverbindungen gemacht. Erstere war nach der Formel  $C^2H^2O^2 \cdot K^2S^2O^5 \cdot H^2O$  zusammengesetzt und hatte die Lösungswärme  $-134\ K$ . Die Zersetzung mit vier Äquivalenten Kali gab  $341\ K$ , woraus sich nach den Zahlen von Berthelot über die Neutralisationswärme des Sulfit und des Metasulfit für die Verbindung in wässriger Lösung wie oben  $150\ K$  ergibt.

Die Baryumverbindung wies eine Lösungswärme von  $-87\ K$  auf. Die Zersetzung mit vier Äquivalenten Baryt giebt  $421\ K$ , wobei sich das neutrale Sulfit niederschlägt. Mit Rücksicht auf diesen Umstand berechnet sich die Verbindungswärme von Baryummetasulfit und Glyoxal in wässriger Lösung zu  $107\ K$ .

Später<sup>1)</sup> untersuchte de Forcrand auch die Ammoniumbisulfitverbindung. Die Lösungswärme ist  $-109\ K$ , die Verbindungswärme in wässriger Lösung  $142\ K$ . Die Zahlen sind den obigen ganz ähnlich.

6. **Ketone.** Aceton oder Dimethylketon ist zuerst von Favre und Silbermann<sup>2)</sup> untersucht worden: sie fanden seine Verbrennungswärme gleich  $4240\ K$ . Thomsen<sup>3)</sup> hat sie für den gasförmigen Stoff auf  $4373\ K$  festgestellt. Die Bildungswärme ergibt sich daraus zu  $505$  und  $[491]\ K$ ; sie ist um  $35\ K$  grösser, als die des isomeren Propionaldehyds.

Für Methylpropylketon fand Thomsen die Zahlen: Verbrennungswärme  $7542\ K$ , Bildungswärme  $588$  und  $[558]\ K$ .

7. **Allgemeines.** Beim Übergang der Alkohole in die Aldehyde findet eine nahezu konstante Wärmeentwicklung statt. Der Unterschied der Bildungswärme beträgt für die drei von Thomsen untersuchten Paare aus der Äthyl-, Propyl- und Isobutylreihe  $92, 99$  und  $92$ , Mittel  $94\ K$ . Da gleichzeitig eine Molekel Wasser entsteht, deren Bildungswärme im Gaszustande  $576\ K$  ausmacht, so ist die Oxydationswärme im Mittel  $482\ K$ .

Etwas grösser noch ist die Wärmeentwicklung, welche der Oxydation der Aldehyde zu Säuren entspricht, denn sie beträgt im Mittel  $550\ K$ . Indessen bleibt in diesem Falle auch das entstandene Hydroxyl in der Verbindung, während es sich bei der Bildung der Aldehyde zusammen mit einem Atom Wasserstoff als Wasser abtrennt.

Die Oxydation der sekundären Alkohole zu Ketonen giebt abweichende Wärmetönungen. Der Unterschied der Bildungswärme wird von Thomsen zu  $118\ K$  berechnet.

<sup>1)</sup> C. r. 100, 748. 1885.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 437. 1852.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 176.



## § 9. Stickstoffverbindungen.

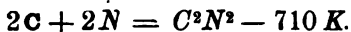
### A. Cyan und seine Verbindungen.

1. **Cyan.** Die latente Dampfwärme des Cyans bei 0° ist nach Chappuis<sup>1)</sup> 26.8 K. Die Verbrennungswärme des gasförmigen Cyans ist schon von Dulong<sup>2)</sup> gemessen worden; sie ergab sich im Mittel zu 12270 cal. pro Liter, also in unseren Einheiten 2740 K. Die Zahl ist grösser, als die Verbrennungswärme des im Cyan enthaltenen Kohlenstoffs, 1940 K, und die Bildung des Cyans erfolgt unter Wärmeverbrauch.

In neuerer Zeit ist der Wert von Berthelot und Thomsen neu bestimmt worden. Der erstere<sup>3)</sup> erhielt 2625 K, der letztere<sup>4)</sup> 2596 K. Wie man sieht, ist die alte Zahl von Dulong ziemlich richtig; wir benutzen den Wert von Thomsen



woraus



2. **Cyanwasserstoff.** Die Bildungswärme dieser Verbindung ist zuerst von Berthelot<sup>5)</sup> gemessen worden, indem er sie durch konzentrierte Salzsäure in Chlorammonium und Ameisensäure überführte. Die Reaktion wurde in einem vom Kalorimeterwasser umgebenen Gefässe ausgeführt; hernach wurde das Ganze mit einer grossen Wassermenge verdünnt. Es ergab sich



Nehmen wir mit Thomsen die Bildungswärme der flüssigen Ameisensäure gleich 987 K an (die Lösungswärme ist fast Null), so ergibt sich die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs zu — 167 K. Berthelot berechnet später<sup>6)</sup> auf Grundlage anderer Annahmen über die Bildungswärme der Ameisensäure etwa doppelt so grosse Werte.

Zu einem gleichen Ergebnis führen die Versuche Berthelots, bei welchen Cyanwasserstoff in Quecksilbercyanid übergeführt und durch successive Einwirkung von Chlor, Kali und Salzsäure in Kohlensäure und Chlorammonium verwandelt wurde. Die Einzelheiten sind nicht angegeben.

Auch<sup>7)</sup> hat Berthelot gasförmigen Cyanwasserstoff in der kalorimetrischen Bombe mit Sauerstoff verbrannt und für konstanten Druck 1593 K erhalten; die Bildungswärme ergibt sich daraus zu — 308 K

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 516. 1888.

<sup>2)</sup> C. r. 7, 871. 1838.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 18, 345. 1879.

<sup>4)</sup> Th. U. II, 387.

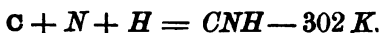
<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 484. 1875.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 253. 1881.

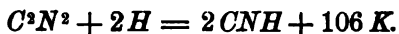
<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 258. 1881.

für die gasförmige, — 251 *K* für die flüssige Säure, denn die Dampfwärme fand derselbe Autor gleich 57 *K*.

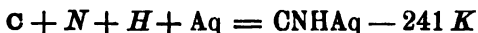
Thomsen<sup>1)</sup> hat gasförmigen Cyanwasserstoff wie gewöhnlich verbrannt und 1586 *K* erhalten. Die Bildungswärme wird demnach — 302, sehr nahe Berthelots neuerer Zahl



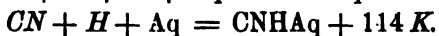
Die Bildung des gasförmigen Cyanwasserstoffs aus Cyan und Wasserstoff entwickelt demnach



Die Lösungswärme des Cyanwasserstoffs ist gering; Berthelot (l. c.) fand sie 4 *K*. Für gelösten Cyanwasserstoff haben wir daher



und

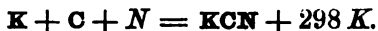


3. **Cyanide der Leichtmetalle.** Als Säure ist Cyanwasserstoff von sehr geringer Stärke den meisten Basen gegenüber. Schon 1841 hat Andrews<sup>2)</sup> diese Thatsache festgestellt und auch gefunden, dass Quecksilberoxyd eine Ausnahme macht, indem es eine unverhältnismässig viel grössere Wärmeentwicklung giebt. Später sind die Neutralisationsverhältnisse von Thomsen<sup>3)</sup> genauer untersucht worden; Natron giebt mit  $\frac{1}{2}$ , 1 und 2 Äquivalenten Cyanwasserstoff folgeweise 13.7, 27.7 und 27.9 *K*. Die Säure erweist sich als einbasisch, ihre Neutralisationswärme ist aber nur ein Fünftel der gewöhnlichen. Ähnliche Werte fand Berthelot<sup>4)</sup>, der die Neutralisationswärme mit Kali zu 29.6 *K* angiebt; die mit Ammoniak ist viel kleiner; 13 *K*.

Cyankalium löst sich nach Berthelot mit — 28.6 *K* in Wasser. Thomsen<sup>5)</sup> giebt die Lösungswärme zu — 30 *K*, die Neutralisationswärme zu 27.7 an. Die Bildungswärme aus Cyan und Kalium wird demgemäss



Der Wert nähert sich der Bildungswärme des Bromkaliums. Die Bildungswärme aus den Elementen ist kleiner, da die des Cyans negativ ist; sie beträgt



Die Lösungswärme des Cyannatriums ist von Joannis<sup>6)</sup> zu — 5 *K*. bestimmt worden. Die Bildungswärme in wässriger Lösung beträgt

<sup>1)</sup> Th. U. II, 389.

<sup>2)</sup> Pogg. 138, 201. 1869.

<sup>3)</sup> Th. U. III, 446.

<sup>4)</sup> Pogg. 54, 228. 1841.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 448. 1875.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (5) 26, 484. 1882.

250, die in fester Gestalt 255  $K$ , bezogen auf die Elemente. Bezieht man sie auf Natrium und Cyan, so sind 355  $K$  hinzuzufügen, und man erhält 610  $K$ .

Ferner bestimmte derselbe die Lösungswärme des krystallisierten Salzes  $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $-44 K$  und die des Salzes  $2\text{NaCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu  $-20 K$ .

Die Lösungswärme des Cyanammoniums ist von Berthelot (l. c.) zu  $-43.6 K$  bestimmt worden, die Neutralisationswärme beträgt nach demselben nur 13  $K$ , die Bildungswärme aus den Elementen ist daher nur 21  $K$ .

Für die Bildungswärme des Cyanbaryums sind einige von Joannis<sup>1)</sup> bestimmte Daten vorhanden. Die Neutralisationswärme fand derselbe gleich 63  $K$ , die Lösungswärme des wasserfreien Salzes gleich  $+18 K$ . Einige krystallisierte Salze wurden gleichfalls untersucht und gaben  $\text{Ba}(\text{CN})^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $-22 K$ ,  $\text{Ba}(\text{CN})^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $-26 K$ . Auf die Elemente kann man nicht zurückgehen, da die Oxydationswärme des Baryums unbekannt ist.

Cyanstrontium ist von demselben in gleicher Weise untersucht worden. Die Neutralisationswärme fand sich gleich 63  $K$ , das wasserfreie Salz konnte nicht dargestellt werden. Die Lösungswärme eines krystallisierten Salzes  $\text{Sr}(\text{CN})^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  war  $-41 K$ .

Die Neutralisationswärme des Kalks mit Blausäure wurde von demselben zu 64  $K$  bestimmt. In fester Gestalt lässt sich Cyancalcium nicht erhalten. Joannis gewann ein Oxycyanür,  $3\text{CaO} \cdot \text{Ca}(\text{CN})^2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , das sich in Salzsäure mit 840  $K$  löst.

4. **Ferrocyanwasserstoff.** Blutlaugensalz löst sich nach Berthelot<sup>2)</sup> in wasserfreiem Zustande mit  $-120 K$ ; in krystallisierter Form,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})^6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $-170 K$ . Die Lösung lässt sich mit Salzsäure ohne jede Wärmetönung mischen, woraus, da mindestens ein Teil der Ferrocyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird, hervorgeht, dass diese dieselbe Neutralisationswärme hat, wie die Salzsäure,  $4 \times 137.5 = 550 K$ .

Später hat A. Joannis<sup>3)</sup> die Neutralisationswärme unmittelbar gemessen und gleich 555  $K$  gefunden. Die beiden ersten Äquivalente Kali geben eine um ein Geringes grössere Wärmeentwicklung, als die beiden anderen, doch sind saure Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure nicht bekannt.

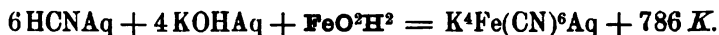
Die Lösungswärme der freien Säure ist gering,  $+2 K$ ,

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 26, 493. 1882.

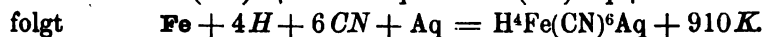
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 464. 1875.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 26, 513. 1882.

Durch Einwirkung von Blausäure auf ein in Kali suspendiertes Gemenge von hydratischem Eisenoxydul und -oxyd erhielt Berthelot



Da die Neutralisationswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure 555 *K* beträgt, so entspricht ihrer Bildung aus Eisenoxydul und Blausäure eine Wärmeentwicklung von 231 *K*. Für die Bildung aus Blausäure und Eisencyanür wäre sie um die Neutralisationswärme des letzteren kleiner.



Die Bildung von Berlinerblau aus Ferrocyankalium und Ferrisulfat entwickelt für eine Molekel des ersteren,  $\text{K}^4\text{Fe(CN)}^6$ , 102 bis 111 *K*. Die Werte sind nicht konstant, da der amorphe Niederschlag ziemlich schnelle Veränderungen erleidet. Die Zahl entspricht einer Neutralisationswärme von 63 *K* pro Äquivalent, während die der Salz- und Salpetersäure gegen Eisenoxyd 57 *K* beträgt.

5. **Ferrocyanide.** Von Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure sind folgende durch Joannis (l. c. 516) untersucht worden.

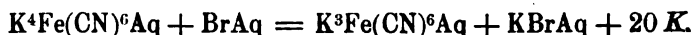
Ferrocyanammonium hat die Lösungswärme — 68 *K* und die Neutralisationswärme 488 *K*. Die beiden ersten Äquivalente Ammoniak entwickeln etwas mehr Wärme, als die beiden letzten.

Ferrocyanbaryum löst sich mit — 114 *K*. Die Neutralisationswärme der beiden ersten Äquivalente Baryt ist 292 *K*, die von vier Äquivalenten 537 *K*.

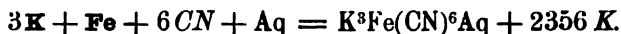
Ferrocyancalcium wurde mit 12 Atomen Krystallwasser erhalten; das Salz zeigte die Lösungswärme — 46 *K*. Die Neutralisationswärme ist gleich 284 und 564 *K* gefunden worden.

Ferrocyanzink wurde durch Fällen von Zinksulfat mit Ferrocyankalium unter Entwicklung von 65 *K* erhalten.

6. **Ferriocyanwasserstoffsäure.** Durch Einwirkung von Bromwasser auf eine Lösung von Ferrocyankalium erhielt Joannis<sup>1)</sup> Ferriocyankalium neben Bromkalium unter Entwicklung von 20 *K*.



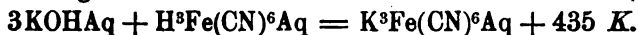
Die Bildungswärme des gelösten Salzes wird daraus



<sup>1)</sup> A. pr. Ch. (5) 26, 520. 1882.

Naheliegende Werte wurden durch Reduktion des Ferricyanzinks mit Jodwasserstoff erhalten, während andere Methoden, wie die Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium und die von Brom auf freie Ferrocyanwasserstoffsäure sich als weniger zuverlässig erwiesen. Die Lösungswärme des Kalisalzes ist  $-144\text{ K}$ .

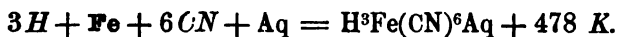
Um die Bildungswärme der freien Ferrocyanwasserstoffsäure hieraus zu finden, hat man ihre Neutralisationswärme zu ermitteln. Salzsäure bringt auf die Lösung des Kalisalzes keine thermische Wirkung hervor. Schwefelsäure giebt eine mit der Menge wechselnde Wärmeentwicklung, die zwischen 3 und 12 Molekeln ungefähr  $20\text{ K}$  beträgt. Weinsäure bringt eine teilweise Fällung von Weinstein hervor, wobei eine ziemlich starke Wärmeentwicklung erfolgt. Alle diese Versuche lassen sich zur annähernden Berechnung der Neutralisationswärme verwenden, zuverlässiger ist indessen die direkte Methode. Da Joannis die freie Ferrocyanwasserstoffsäure in Substanz nicht erhalten konnte, arbeitete er mit einer durch Brom oxydierten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure, die also noch ein Atom Bromwasserstoff enthielt. Die Neutralisationswärme mit vier Äquivalenten Kali ergab sich zu  $573\text{ K}$ , also nach Abzug von  $137\text{ K}$  für die Bromwasserstoffsäure



Für jedes Äquivalent Kali beträgt das  $145\text{ K}$ .

Durch teilweise Neutralisation wurde erwiesen, dass die drei Wasserstoffatome der Ferricyanwasserstoffsäure unter gleicher Wärmeentwicklung neutralisiert werden.

Mit Hilfe der Neutralisationswärme lässt sich die Bildungswärme der gelösten freien Säure berechnen



7. **Quecksilbercyanid.** Für die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf gefälltes Quecksilberoxyd fand Berthelot<sup>1)</sup>  $310\text{ K}$ . Die Zahl ist sehr hoch; sie entspricht nicht den Beziehungen der Thermo-neutralität, und gleichzeitig erweist sich das Quecksilbercyanid in Bezug auf seine doppelten Umsetzungen und die physikalischen Eigenschaften seiner Lösungen (Dampfdruck, Gefrierpunkt, elektrisches Leitvermögen u. s. w.) als von anderen Salzen sehr abweichend.

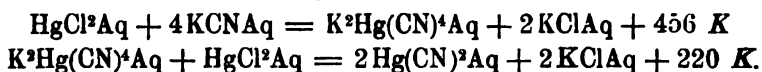
Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Cyanquecksilber erfolgt eine weitere Wärmeentwicklung von  $116\text{ K}$ , der Bildung eines auch in der Lösung beständigen Doppelsalzes entsprechend. Dasselbe entsteht im festen Zustande unter noch grösserer Wärmeentwicklung. Seine

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 453. 1857.

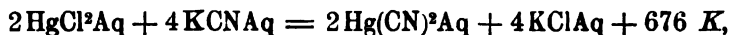
Lösungswärme ist  $-139\text{ K}$ , während die des Cyankaliums  $-30\text{ K}$  und die des Cyanquecksilbers gleichfalls  $-30\text{ K}$  ist; die festen Salze würden daher bei ihrer Vereinigung  $165\text{ K}$  entwickeln.

Auf Zusatz von zwei Äquivalenten Salzsäure erfolgt eine Wärmeentwicklung von  $104\text{ K}$ , als Zeichen der Zersetzung, welche das Cyankalium erfährt. Ein weiterer Zusatz von Salzsäure bringt dagegen keine weitere Wärmetönung hervor; dieselbe zersetzt also nicht das Quecksilbercyanid, dessen Neutralisationswärme um  $121\text{ K}$  grösser ist, als die des Quecksilberchlorids,  $189\text{ K}$ .

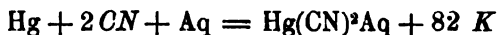
Thomsen<sup>1)</sup> hat gleichfalls die Cyanverbindungen des Quecksilbers untersucht. Er bestimmte folgende Reaktionswärme



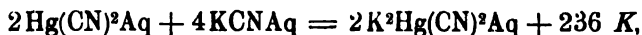
Addiert man, so kommt



woraus die Bildungswärme des gelösten Quecksilbercyanids sich zu



ergiebt. Subtrahiert man dagegen, so kommt



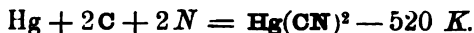
woraus man die Bildungswärme des Doppelsalzes erhält.

Für die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Quecksilberoxyd berechnet sich  $307\text{ K}$ ; Berthelot fand  $310\text{ K}$ . Für die Wechselwirkung beider Cyanide folgt  $118\text{ K}$ , Berthelot fand  $116\text{ K}$ . Es herrscht somit die beste Übereinstimmung.

Endlich hat Thomsen festes Quecksilbercyanid in Cyankalium aufgelöst und  $88\text{ K}$  beobachtet. Die Wechselwirkung der Lösungen giebt  $118\text{ K}$ , somit ist die Lösungswärme des Quecksilbercyanids  $-30\text{ K}$ , genau wie Berthelot fand. Die Bildungswärme des festen Salzes ist demgemäss



Bezieht man dieselben auf die Elemente, so wird sie negativ



Zwei Oxycyanide sind von Joannis<sup>2)</sup> untersucht worden; eines entsprach der Formel  $\text{Hg}(\text{CN})^2.\text{HgO}$  und gab beim Auflösen in Salzsäure  $136\text{ K}$ . Die Verbindungswärme des Cyanids mit dem Oxyd ergiebt sich

<sup>1)</sup> Th. U. III, 470.

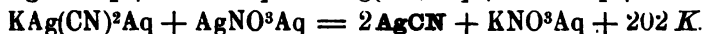
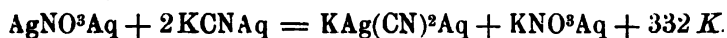
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 26, 510. 1882.

zu 26 *K*. Das zweite Oxycyanid,  $3\text{Hg}(\text{CN})^2 \cdot \text{HgO}$  gab mit Salzsäure 2 *K*, woraus die Verbindungswärme 94 *K* folgt.

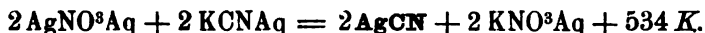
8. Silbercyanid. Silbernitrat und Cyanwasserstoff geben nach Berthelot<sup>1)</sup> 157 *K*; da die Neutralisationswärme des ersteren 54 *K* beträgt, so ist die des Cyansilbers 211 *K*. Die Zahl kommt der für Salzsäure, 213 *K*, ganz nahe. Derselbe Autor fällte Silbernitrat mit Cyankalium und fand 266 *K*, woraus die Neutralisationswärme sich zu 210 *K* ergibt.

Der Niederschlag von Cyansilber löst sich in Cyankalium unter Wärmeentwicklung, 56 *K*. Die Lösungswärme des festen Doppelsalzes beträgt — 86 *K*, so dass die Vereinigung der beiden festen Salze 112 *K* entwickeln würde.

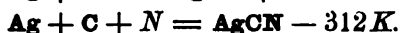
Thomsen<sup>2)</sup> führte folgende Reaktionen aus



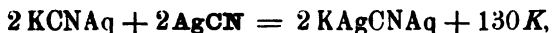
Durch Addition erhält man



Für die Fällung von Silbernitrat mit Cyankalium folgt 267 *K*; Berthelot fand 266 *K*. Die Bildungswärme berechnet sich

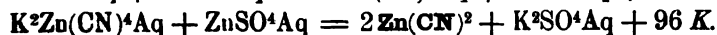
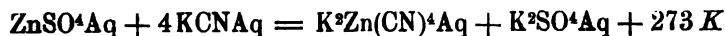


Subtrahiert man die obigen Gleichungen, so folgt

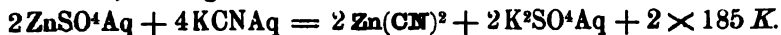


also 65 *K* für die Einwirkung von Cyankalium auf Cyansilber. Berthelot hat direkt 56 *K* gefunden, vermutlich infolge einer allmählichen Umwandlung des Cyansilbers, ähnlich der, welche die Haloidverbindungen des Silbers erfahren (vgl. S. 335).

9. Zinkcyanid ist von Thomsen<sup>3)</sup> untersucht worden, indem er einmal eine Lösung von Zinksulfat mit einem Überschuss von Cyankalium versetzte, so dass Kaliumzinkcyanid entstand, und sodann diese Lösung mit Zinksulfat zersetzte. Die Reaktionen sind



Addiert man, so folgt



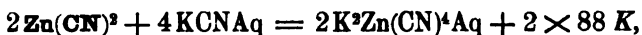
<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 459. 1875.

<sup>2)</sup> Th. U. III, 467.

<sup>3)</sup> Th. U. III, 474.

Die Zahl ist etwas zu klein, da nicht alles Zinkcyanid gefällt wird. Die Bildungswärme ergibt sich in bekannter Weise zu 534 *K*, das Cyan als solches vorausgesetzt. Für die Elemente wird die Zahl negativ, — 176 *K*, doch ist das Zinkcyanid nicht explosiv.

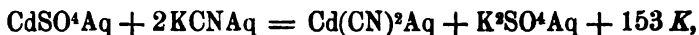
Subtrahiert man die obigen Gleichungen, so folgt



woraus sich die Bildungswärme des Kaliumzinkcyanids aus gelöstem Cyankalium, Zink und Cyan zu 622 *K* ergibt.

Joannis<sup>1)</sup> hat gefälltes Zinkcyanid in Salzsäure gelöst und 34 *K* erhalten. Daraus ergibt sich die Bildungswärme zu — 120 *K*, übereinstimmend mit Thomsen.

10. **Kadmiumcyanid** ist von Thomsen (l. c.) in ganz gleicher Weise untersucht worden. Die Wärmetönungen der beiden entsprechenden Reaktionen wurden gleich 260 *K* und 45 *K* gefunden. Das Cyanid bleibt gelöst. Aus den Reaktionen findet sich



woraus  $\text{Cd} + 2\text{CN} + \text{Aq} = \text{Cd}(\text{CN})^2\text{Aq} + 340 \text{ K}$

sich ergibt. Die Bildungswärme in Bezug auf die Elemente ist stark negativ — 370 *K*, ohne dass die Verbindung explosiv wäre.

Die Neutralisationswärme wird 137 *K*, bezogen auf gelöstes Cyanid.

Joannis (l. c. S. 507) hat Kadmiumcyanid in fester Gestalt dargestellt und es in Salzsäure und Schwefelsäure aufgelöst. Er erhielt im ersten Falle 58, im zweiten 83 *K*. Da die Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds mit den beiden Säuren 203 und 242 *K* beträgt, so folgt die mit Cyanwasserstoff zu 145 und 159, Mittel 152 *K*. Hieraus folgt endlich die Bildungswärme des festen Salzes aus Cyan und Kadmium zu 354 *K*. Der Unterschied gegen die von Thomsen erhaltene Zahl 340 *K* stellt die Lösungswärme des Cyanids dar.

Ein Oxycyanid des Kadmiums ist von Joannis (l. c. 509) gleichfalls untersucht worden. Es besass die Zusammensetzung  $2\text{Cd}(\text{CN})^2 \cdot \text{CdO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$  und gab beim Lösen in Schwefelsäure 126 *K*, woraus sich für die Verbindung von Kadmiumcyanid, Kadmiumhydroxyd und Wasser eine Wärmeentwicklung von 282 *K* ergibt.

11. **Bleicyanid.** Ein normales Bleicyanid ist nicht bekannt; Joannis erhielt (l. c. 504) aus Bleiacetat und Cyankalium ein Oxycyanid von der Zusammensetzung  $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CN})^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ , welches sich in Salzsäure mit 368 *K* auflöste. Die Berechnung der Bildungswärme dieser Verbindung hat kein Interesse.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 26, 500. 1882.



12. **Sulfocyanwasserstoffsäure.** Durch Wechselwirkung zwischen Cyankalium und Kaliumtrisulfid bestimmte Joannis<sup>1)</sup> die Bildungswärme des Rhodankaliums. Die Reaktion geht nicht schnell vor sich; sie bedarf etwa einer halben Stunde zu ihrer Vollendung, und die thermische Messung wird dadurch einigermassen unsicher. Es ergab sich



Die Umwandlung des gelösten Kaliumtrisulfids in Monosulfid und Schwefel verbraucht  $-32 K$ ; es ist daher



Da weiter die Neutralisationswärme der Rhodanwasserstoffsäure nach demselben Autor  $140 K$  beträgt, so gilt mit Rücksicht auf die der Blausäure,  $28 K$ ,



und  $H + s + CN + Aq = HSCNAq + 172 K.$

Die erforderlichen Daten für das Rhodankalium sind zum Teil bereits angegeben worden: die Neutralisationswärme ist  $140 K$ . Die Lösungswärme ist  $-61 K$ , so dass die Bildungswärme des gelösten Salzes aus den Elementen  $84 K$ , die des festen  $145 K$  beträgt.

Rhodannatrium ergab fast die gleiche Neutralisationswärme wie das Kochsalz,  $141 K$ .

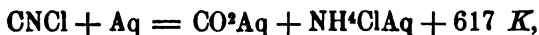
Rhodanammonium hat die Lösungswärme  $-57 K$ , die Neutralisationswärme  $126 K$ .

Die Fällung des Rhodansilbers aus Silbernitrat und Rhodankalium entwickelt  $224 K$ , eine Zahl, die zwischen der für Bromkalium (201) und Jodkalium (264) liegt.

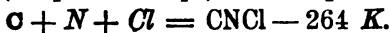
Rhodanblei aus Bleiacetat und Rhodankalium gab  $74 K$ .

Rhodanquecksilber aus Quecksilberchlorid und Rhodankalium entwickelt  $146 K$ .

13. **Chlorcyan.** Berthelot<sup>2)</sup> brachte flüssiges Chlorcyan in verdünnte Kalilösung, dasselbe wurde absorbiert und gab Chlorkalium neben Kaliumcyanat und einer unbestimmten Menge von Ammoniumkarbonat, das durch Umwandlung der Cyansäure entstanden war. Durch Zusatz überschüssiger Salzsäure wurde die letztere Umwandlung vollständig. Nach Abzug der Neutralisationswärme des entstandenen Chlorkaliums ergab sich



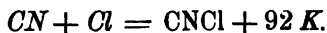
woraus



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 26, 584. 1882.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 470. 1875.

Die Bildung aus Chlor und Cyan entwickelt Wärme

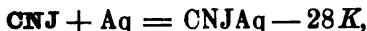


Die Verdampfungswärme des flüssigen Chlorcyans ist von Berthelot zu  $-83 \text{ K}$  bestimmt worden; somit würde die Bildung des gasförmigen Chlorcyans aus Chlor und Cyan nur  $9 \text{ K}$  entwickeln, die aus den Elementen  $-320 \text{ K}$  verbrauchen.

14. **Jodcyan.** Bei der Auflösung von Jod in Cyankalium erhielt Berthelot<sup>1)</sup>



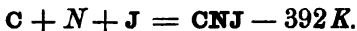
Andererseits gab die Auflösung des Jodcyans in Wasser



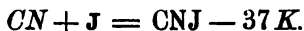
so dass



Substituiert man die Bildungswärme, so folgt

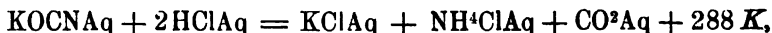


Die Vereinigung von Jod und Cyan ergibt

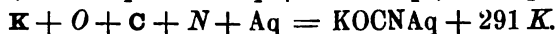


Für gasförmiges Jod wird die Verbindungswärme positiv,  $20 \text{ K}$ .

15. **Kaliumcyanat.** Berthelot<sup>2)</sup> erhielt bei der Zersetzung des Salzes mit Chlorwasserstoffsäure



woraus



Die Lösungswärme beträgt  $-52 \text{ K}$ , so dass die Bildungswärme für den festen Zustand auf  $343 \text{ K}$  steigt. Die des Cyankaliums ist  $298 \text{ K}$ , so dass die sehr leicht erfolgende Oxydation des letzteren unter einer geringeren Wärmeentwicklung von  $45 \text{ K}$  erfolgt.

16. **Nitrile.** Nach seiner oben beschriebenen Methode hat Thomsen<sup>3)</sup> dampfförmiges Acetonitril und Propionitril verbrannt. Die Ergebnisse sind

|                                              | Verbrennung | Bildung                             |
|----------------------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| Acetonitril $\text{CH}^3\text{CN}$           | 3121 K      | $-210 \text{ K,} - [216] \text{ K}$ |
| Propionitril $\text{C}^3\text{H}^5\text{CN}$ | 4715 „      | $-150 \text{ „} - [161] \text{ „}$  |

Mit dem Cyanwasserstoff, dessen Verbrennungswärme  $1584 \text{ K}$ , und dessen Bildungswärme  $-244 \text{ K}$  beträgt, stellen sich die beiden Nitrile nicht in eine Reihe mit gleichen Unterschieden, woraus Thomsen schliesst, dass ihre Konstitution von der der Blausäure verschieden sei. Wenn

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 479. 1875.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 5, 481. 1875,

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 127.

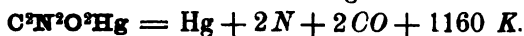
man auch im Auge behalten muss, dass die Eigenschaften der ersten Glieder fast aller homologen Reihen sich dem Gesetz der konstanten Differenzen nicht unterworfen zeigen, so muss doch zugestanden werden, dass in der That die Carbylamine oder Isonitrile in ihrem Verhalten mehr an Blausäure erinnern, als die Nitrile, doch liegen keine Untersuchungen über sie vor.

Mittels der kalorimetrischen Bombe haben Berthelot und Petit<sup>1)</sup> folgende Nitrile im flüssigen Zustande verbrannt:

|                                                  | konst. Kol. | konst. Druck. |
|--------------------------------------------------|-------------|---------------|
| Acetonitril $\text{CH}_3\text{CN}$               | 2915 $K$    | 2917 $K$      |
| Propionitril $\text{C}^2\text{H}_5\text{CN}$     | 4463 „      | 4467 „        |
| Malonitril $\text{CH}^2(\text{CN})^2$            | 3954 „      | 3951 „        |
| Succinitril $\text{C}^2\text{H}^2(\text{CN})^2$  | 5450 „      | 5450 „        |
| Glutarnitril $\text{C}^3\text{H}^2(\text{CN})^2$ | 6996 „      | 6998 „        |

Die Differenzen für  $\text{CH}^2$  sind 1550  $K$ , resp. 1499 und 1548  $K$ , bewegen sich also um die gewöhnlichen Werte.

17. Das Knallquecksilber, welches durch seine explosiven Eigenschaften von Interesse ist, giebt, wie Berthelot<sup>2)</sup> gezeigt hat, bei der Explosion fast glatt Quecksilber, Stickstoff und Kohlenoxyd. Der Vorgang wurde in einem Hohlcyylinder von Stahl, welcher in das Kalorimeter tauchte, vorgenommen. Dadurch konnte gleichzeitig die entwickelte Wärme bestimmt werden. Es ergab sich



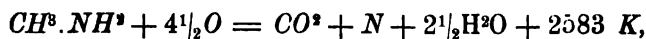
Die Zahl gilt für konstantes Volum, bei konstantem Druck würde sie 1145  $K$  betragen. Die Bildungswärme erweist sich als stark negativ.

### B. Ammoniakderivate.

1. Methylamin. Die Darstellung des völlig reinen Amins ist schwierig; Thomsen<sup>3)</sup> analysierte es deshalb und brachte den Ammoniakgehalt in Rechnung. Es wurden Präparate verschiedener Darstellung verbrannt, die entwickelte Wärme betrug für

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| Methylamin unbekannter Darstellung | 2609 $K$ |
| „ aus Acetamid                     | 2582 „   |
| „ „ Methylnitrat                   | 2565 „   |
| „ „ Chlorpikrin                    | 2577 „   |

Das Mittel ist



woraus die Bildungswärme 68 und [57] folgt.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 107. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 21, 565. 1880.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 130.

Die Neutralisationswärme ist nach Müller<sup>1)</sup> in sehr verdünnter Lösung für das

|                    |         |
|--------------------|---------|
| Chlorhydrid        | 129.5 K |
| Karbonat (2 Äq.)   | 167 „   |
| Bikarbonat (1 Äq.) | 98 „    |

2. **Dimethylamin.** Thomsen fand die Verbrennungswärme 4205 K, die Bildungswärme 83 und [56] K.

Müller<sup>2)</sup> bestimmte folgende Neutralisationswärmen:

|             |       |
|-------------|-------|
| Chlorhydrid | 120 K |
| Karbonat    | 158 „ |
| Bikarbonat  | 90 „  |

3. **Trimethylamin.** Dieser Stoff ist von Berthelot<sup>3)</sup> nach der Explosionsmethode verbrannt worden und hat 5920 K (auf konstanten Druck reduziert) gegeben. Thomsen fand die Verbrennungswärme 5826 K; abweichend vom gewöhnlichen Verhältnis ist Berthelots Zahl erheblich grösser.

Berthelot hat gleichzeitig einige andere thermische Daten gemessen. Die Lösungswärme beträgt 129 K und zeigt sich stark von der Verdünnung abhängig, so dass der Autor die Existenz besonderer Hydrate vermutet.

Die Neutralisationswärme in wässriger Lösung ist, wie auch Thomsen fand, auffällig klein, 89 K für Salzsäure, 83 K für Essigsäure und 218 K für Schwefelsäure.

Müller<sup>4)</sup> fand 89 K für Salzsäure, 80 K für die Bildung des Karbonats, 59 K für die des Bikarbonats in verdünnter Lösung.

Die Lösungswärme des Chlorhydrids beträgt — 5 K.

4. **Äthylamin.** Auch diese Verbindung ist sowohl von Berthelot wie von Thomsen (l. c.) untersucht worden. Der erste fand die Verbrennungswärme, auf konstanten Druck bezogen, gleich 4097 K, der letztere 4157 K. Gegen das isomere Dimethylamin zeigt sich ein deutlicher Unterschied.

Die Lösungswärme ist von Berthelot zu 129 K bestimmt worden, die Neutralisationswärme beträgt in wässriger Lösung 132 K für Salzsäure, 129 K für Essigsäure und 304 K für Schwefelsäure.

5. **Diäthylamin.** Thomsen ermittelte die Verbrennungswärme seines aus Nitrosodiäthylin hergestellten Präparats zu 7345 K.

6. **Triäthylamin.** Dieser Stoff ergab<sup>5)</sup> als Verbrennungswärme den Wert 10524 K.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 517. 1888.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 517. 1888.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 246. 1881.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 517. 1888.

<sup>5)</sup> Th. U. IV, 138.

7. **Propylamin.** Die von Thomsen bestimmte Verbrennungswärme beträgt 5757 *K*. Gegen das isomere Trimethylamin zeigt sich ein namhafter Unterschied.

8. **Isobutylamin.** Die primären Amine zeigen allgemein eine kleinere Verbrennungswärme, als die gleich zusammengesetzten sekundären und tertiären. Auch das Isobutylamin entspricht dieser Regel, denn Thomsen fand seine Verbrennungswärme 7254 *K*.

9. **Amylamin.** Thomsen bestimmte die Verbrennungswärme zu 8906 *K*.

Die Neutralisationswärme ist nach Müller<sup>1)</sup> 136 *K* für Salzsäure, 168 *K* für Kohlensäure (Karbonat) und 106 *K* für dieselbe (Bikarbonat) in sehr verdünnter Lösung.

Colson<sup>2)</sup> hat die Neutralisationswärme des Diisobutylamins mit Salzsäure gleich 132 *K*, die des Dipropylamins gleich 135 *K* gefunden.

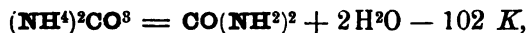
10. **Allylamin.** Die Untersuchung zweier verschiedener Präparate gab Thomsen<sup>3)</sup> ganz übereinstimmende Verbrennungswärmen, im Mittel 5313 *K*.

11. **Amidoessigsäure.** Der Eintritt der Amidgruppe in das Radikal der Essigsäure bewirkt eine sehr starke Abnahme der sauren Eigenschaften. Auch wird die Neutralisationswärme sehr klein. Luginin<sup>4)</sup> fand sie gleich 30 *K*. Andererseits ist auch die durch das Amid bewirkte Verbindungsfähigkeit der Amidoessigsäure mit Säuren eine geringe; mit Chlorwasserstoff wurden nur 10 *K* beobachtet.

Ganz ähnlich verhält sich die Amidopropionsäure; die Werte sind 25 und 9 *K*.

Die Verbrennungswärme der Amidoessigsäure ist von Stohmann<sup>5)</sup> früher zu 2290 *K*, später zu 2346 *K* bestimmt worden. Ihre Bildungswärme aus den Elementen beträgt daher 1248 *K*.

12. **Harnstoff.** Stohmann<sup>6)</sup> hat Harnstoff nach seiner Kaliumchloratmethode verbrannt und dabei 1479 *K* beobachtet. Eine neuere Bestimmung der Verbrennungswärme des Harnstoffes von Stohmann<sup>7)</sup> giebt den Wert 1522 *K*. Die Bildungswärme der Molekel  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ist daher 787 *K*. Das Ammoniumkarbonat, welches zwei Atome Wasser mehr enthält, geht in Harnstoff nach der Gleichung über



<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 517. 1888.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 15, 412. 1890.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 141.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 253. 1879.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 31, 285. 1885.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. 31, 284. 1885.

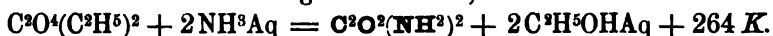
<sup>7)</sup> J. pr. Ch. 44, 336. 1891.

wie man durch Einsetzen der Bildungswärmen (2265 *K*) für Ammoniumkarbonat erhält. Der umgekehrte Vorgang, Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniumkarbonat, entwickelt 102 *K*. Er findet leicht unter dem Einfluss von Fermenten statt, und es bestätigt sich die von vornherein wahrscheinliche Regel, dass chemische Vorgänge, welche durch Fermente erfolgen, meist unter Wärmeentwicklung verlaufen.

Berthelot und Petit<sup>1)</sup> verbrannten Harnstoff in der kalorimetrischen Bombe und fanden die Verbrennungswärme [1518], 1515 *K*. Die Lösungswärme ist — 36 *K*. Nach diesen Zahlen berechnet sich für die Umwandlung des gelösten Harnstoffs in gelöstes Ammoniumkarbonat eine Wärmeentwicklung von 64 bis 80 *K*, je nach der Konzentration.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass die Harnsäure nach Stohmann beim Verbrennen 4403 *K* entwickelt. Ihre Bildungswärme ist daher 677 *K*.

13. Andere Verbindungen. Durch Wechselwirkung von Äthyl-oxalat und Ammoniak erzeugte Berthelot<sup>2)</sup> Oxamid



Da der Zerfall von Äthyloxalat in Oxalsäure und Alkohol 66 *K* entwickelt, und die Lösungswärme des Ammoniumoxalates — 80 *K* beträgt, so folgt für den Übergang von Ammoniumoxalat in Oxamid



Der Austritt der Elemente des Wassers erfolgt also, wie bei der Esterbildung, unter schwachem Wärmeverbrauch.

Asparagin, das Amid der Amidobernsteinsäure, zeigt nach Stohmann<sup>3)</sup> die Verbrennungswärme 4525 *K*.

Asparaginsäure<sup>4)</sup> löst sich in Wasser mit — 73 *K* auf. Beim Zufügen von Natron entwickelt das erste Äquivalent 130, das zweite 35 *K*, das dritte nichts.

Berthelot und André<sup>5)</sup> haben einige Amidverbindungen in der kalorimetrischen Bombe verbrannt. Die Zahlen sind

|                |                                            |        |          |      |                 |
|----------------|--------------------------------------------|--------|----------|------|-----------------|
| Glycocoll      | $\text{C}^2\text{H}^2\text{NO}^2$          | [2350] | <i>K</i> | 2349 | <i>K</i>        |
| Alanin         | $\text{C}^2\text{H}^3\text{NO}^2$          | [3890] | „        | 3892 | „               |
| Leucin         | $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{NO}^2$       | [8561] | „        | 8571 | „               |
| Asparagin      | $\text{C}^4\text{H}^7\text{N}^3\text{O}^2$ | [4484] | „        | 4481 | „               |
| Asparaginsäure | $\text{C}^4\text{H}^5\text{NO}^4$          | [3872] | „        | 3868 | „ Lösungswärme  |
| Acetamid       | $\text{C}^2\text{H}^5\text{NO}$            | [2880] | „        | 2881 | „ — 19 <i>K</i> |
| Propionamid    | $\text{C}^3\text{H}^7\text{NO}$            | [4366] | „        | 4360 | „ — 10 „        |
| Succinimid     | $\text{C}^4\text{H}^5\text{NO}^2$          | [4393] | „        | 4392 | „ .             |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 20, 13. 1890.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 348. 1876.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 31, 285. 1885.

<sup>4)</sup> Berthelot, A. ch. ph. (6) 23, 563. 1891.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 22, 5. 1891.

Die drei letzten Verbindungen sind von Berthelot und Fogh<sup>1)</sup> gemessen.

Taurin<sup>2)</sup>,  $C^2H^7NSO^2$ , gab die Verbrennungswärme [3850], 3857 K, wobei der Schwefel in verdünnte Schwefelsäure übergegangen gerechnet ist. Die Bildungswärme, bezogen auf Diamant, beträgt 1857 K.

Auch Stohmann<sup>3)</sup> hat im Hinblick auf physiologische Anwendungen im Verein mit Langbein eine Anzahl ähnlicher Bestimmungen gemacht, deren Ergebnisse ich folgen lasse:

|                |                           |         |
|----------------|---------------------------|---------|
| Glycocoll      | $C^2H^5NO^2$              | 2346 K  |
| Alanin         | $C^2H^7NO^2$              | 3877 „  |
| Leucin         | $C^6H^{12}NO^2$           | 8558 „  |
| Sarkosin       | $C^2H^7NO^2$              | 4012 „  |
| Asparaginsäure | $C^4H^7NO^4$              | 3852 „  |
| Asparagin      | $C^4H^9N^2O^2$            | 4635 „  |
| Harnstoff      | $CH^2N^2O$                | 1522 „  |
| Kreatin        | $C^4H^9N^2O^2$            | 5600 „  |
| „ , kryst.     | $C^4H^9N^2O^2 \cdot H^2O$ | 5533 „  |
| Harnsäure      | $C^5H^4N^4O^2$            | 4605 „  |
| Guanin         | $C^5H^8N^4O$              | 5866 „  |
| Caffein        | $C^8H^{10}N^4O^2$         | 10149 „ |

Mit den von Berthelot und seinen Mitarbeitern ermittelten Werten zeigt sich eine gute Übereinstimmung, ausser beim Asparagin.

Von den beiden Isomeren Alanin und Sarkosin zeigt letzteres eine bedeutend höhere Wärmetönung. Ersteres ist Amidopropionsäure, letzteres Methylamidoessigsäure. Stohmann hebt hervor, dass auch in anderen Fällen die Verbrennungswärme des an Stickstoff gebundenen Methyls bedeutend höher ist, als die des an Kohlenstoff gebundenen.

## § 10. Schwefelverbindungen.

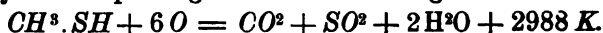
1. Sulfide und Merkaptane. Die Verbrennungswärme der typischen Verbindung dieser Reihe, des Schwefelwasserstoffs, ist bereits früher mitgeteilt worden (S. 121), sie beträgt 1367 K, woraus die Bildungswärme 27 K folgt. Es entsteht bei der Verbrennung dieser, wie aller anderen Schwefelverbindungen regelmässig eine bestimmte Menge Schwefelsäureanhydrid, welche teilweise im Kalorimeter bleibt, teilweise mit dem Gasstrom fortgeführt wird. Den letzten Anteil fing Thomsen durch eine Schicht von feingepulvertem Chlorkalium auf. Die Rechnung ist so geführt, als wenn sich aus dem vorhandenen Schwefel nur Dioxyd bildete.

<sup>1)</sup> ib. S. 18.

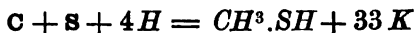
<sup>2)</sup> Berthelot und Matignon, A. ch. ph. (6) 22, 181. 1891.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 44, 336. 1891.

Methylmerkaptan gab die Verbrennungswärme



Da die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels zu Dioxyd 711 K beträgt, so ist die Bildungswärme des Methylmerkaptans



und bei konstantem Volum [54] K.

Ferner wurden nachfolgende Stoffe dieser Gruppe verbrannt

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Äthylmerkaptan $C^2H^5.SH$ | 4557 K |
| Methylsulfid $(CH^3)^2S$   | 4574 „ |
| Äthylsulfid $(C^2H^5)^2S$  | 7722 „ |

2. Rhodanide und Senföle. Von Thomsen<sup>1)</sup> sind folgende Stoffe untersucht worden

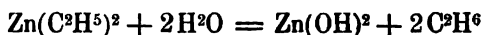
|                          | Verbrennung |
|--------------------------|-------------|
| Rhodanmethyl $CH^3.SCN$  | 3990 K      |
| Methylsenföl $CH^3.NCS$  | 3921 „      |
| Äthylsenföl $C^2H^5.NCS$ | 6754 „      |

Die isomeren Verbindungen, Rhodanmethyl und Methylsenföl geben deutlich verschiedene Verbrennungswärmen.

### § 11. Organometalle.

Die einzige hierhergehörige Untersuchung ist von Guntz<sup>2)</sup> am Zinkäthyl ausgeführt worden, indem dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt wurde. Er erhielt im ersten Falle 808 K, im zweiten 778 K, entsprechend der Bildung des Zinksalzes neben zwei Molekeln Äthan.

Für die Reaktion mit Wasser:



beträgt demnach die Wärmetönung 578 K.

Die Bildungswärme des Zinkäthyls ergibt sich daraus gleich 30 K. Guntz berechnet — 318 K, indem er die Bildungswärme des Äthans nach Berthelots Bestimmung einsetzt, die von der Thomsens sehr stark abweicht (S. 374).

### §. 12. Aromatische Verbindungen.

1. Benzol. Die Verbrennungswärme des Benzols ist weit über die unmittelbare Bedeutung dieser Zahl hinaus ein Gegenstand zahlreicher Messungen und lebhafter Erörterungen gewesen, welche von der Ver-

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 196.

<sup>2)</sup> C. r. 105, 673. 1885.



wertung derselben zur Aufklärung der Frage nach der Konstitution dieses wichtigen Kohlenwasserstoffs ihren Ausgang nehmen. Die Schwierigkeiten der Konstitutionsfrage liegen aber nicht sowohl in den Verhältnissen des Benzols selbst, sondern in der Beziehung zwischen diesem und den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.

Aus den chemischen Thatsachen geht hervor, dass beim Ersatz von einem der sechs Wasserstoffatome des Benzols durch ein anderes Element oder Radikal nur eine Verbindung erhalten werden kann, dass somit im Benzol die Wasserstoffatome gleichartig sind. Beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen werden drei isomere Verbindungen erhalten, von denen bei weiterem Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen gleichen Substituenten eine sich in drei, die andere in zwei, die dritte nur in ein Trisubstitutionsprodukt überführen lässt. Diese Verhältnisse und die viel verwickelteren bei verschiedenen Substituenten lassen sich völlig durch das bekannte Sechseckschema darstellen, und demgemäss kann die Konstitutionsfrage des Benzols als genügend erledigt gelten, wenn man es als aus sechs Kohlenstoffatomen gebildet sich vorstellt, welche eine in sich zurücklaufende gleichförmige Kette bilden, und von denen jedes mit einem Wasserstoffatome vereinigt ist.

Die Schwierigkeit, welche diesem Schema anhaftet, liegt darin, dass der Kohlenstoff darin dreiwertig bethätigt ist. Aus der Chemie der Fettkörper sind zwar viele Verbindungen bekannt, welche in solchem Sinne dreiwertigen Kohlenstoff enthalten; ihr Typus ist das Äthylen,

$C^2H^4$  oder  $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$ . Die erfahrungsmässige Thatsache, dass solche dreier-

tige Kohlenstoffatome immer paarweise vorkommen, hat zu der Annahme geführt, dass diese dreiwertigen Kohlenstoffatome thatsächlich vierwertig, aber paarweise durch eine „doppelte Bindung“ vereinigt seien. Auf die Widersprüche dieses Begriffs soll hier nicht eingegangen werden; der Versuch, ihn auf das Benzol zu übertragen, also die sechs Kohlenstoffatome desselben als durch drei einfache und drei doppelte Bindungen abwechselnd vereinigt zu denken, ist auf so erhebliche Schwierigkeiten gestossen, dass diese von Kekulé vorgeschlagene Formel als nicht genügend erachtet werden kann. Über die Gestalt geeigneterer Formeln existiert eine ganze Litteratur; doch soll betont werden, dass die zu beseitigende Schwierigkeit nicht sowohl in der Darstellung der Verhältnisse des Benzols liegt (diese werden durch das Sechseckschema mit dreiwertigen Kohlenstoffatomen sachgemäss versinnlicht), sondern nur in der Anwendung des Begriffes der „doppelten Bindung“, welcher in der Chemie der Fettreihe entstanden ist, auf das nicht zu dieser Reihe ge-

hörende Benzol. Erweitert man aber die dort gemachte Erfahrung, dass zwei Kohlenstoffatome gleichzeitig dreiwertig werden, dahin, dass auch sechs Kohlenstoffatome gleichzeitig dreiwertig werden können, so ist eigentlich damit die Sache erledigt, allerdings unter Verzicht auf die anschauliche Nachweisung des Verbleibs der (angenommenen) vierten Valenz des Kohlenstoffs. Ob aber der Ausdruck „doppelte Bindung“ ein solcher Nachweis von genügender Beschaffenheit ist, darf bezweifelt werden.

Diese Vorerinnerung schien nötig, um von vornherein einen richtigen Standpunkt den Versuchen gegenüber zu gewinnen, aus den thermochemischen Daten des Benzols, speziell seiner Verbrennungswärme seine Konstitution abzuleiten. Ähnlicher Versuche, welche sich auf die Volum- und die Refraktionszahlen stützen, ist schon früher gedacht worden, und allen liegt die *petitio principii* zu Grunde, dass die in der Fettreihe gefundenen Beziehungen unverändert auf das Benzol anwendbar sind. Wie unzulässig diese Annahme ist, geht aus der Thatsache hervor, dass, während Brühl die Brechungsverhältnisse des Benzols auf das Vorhandensein von drei Doppelbindungen deutete, Thomsen aus der Verbrennungswärme neun einfache Bindungen ableitete. Weder der eine, noch der andere Schluss ist berechtigt, so dass es nicht nötig erscheint, auf die Einzelheiten der über diesen Gegenstand geführten Erörterungen einzugehen, die nur durch Verkennung der gleichen Unsicherheit auf beiden Seiten möglich gewesen sind.

Die Verbrennungswärme des Benzols ist zunächst von Berthelot 1878 und 1881 gemessen worden, zuerst<sup>1)</sup> durch Verbrennen in Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck, sodann<sup>2)</sup> in der Bombe. Die Ergebnisse waren 7760 *K* und 7760 *K* für flüssiges, 7832 *K* (in der zweiten Versuchsreihe) für gasförmiges Benzol.

Thomsen ist im Zusammenhange mit der oben erwähnten Verwerfung der Zahl für die Bestimmung der Konstitution des Benzols wiederholt auf die Verbrennung des Benzols zurückgekommen. Seine ältesten<sup>3)</sup> Versuche ergaben für dampfförmiges Benzol 8058 *K*, welche Zahl nach Verbesserung eines Schreibfehlers auf 7988 *K* reduziert wurde<sup>4)</sup>. Eine zweite Reihe<sup>5)</sup> mit Benzol aus Hippursäure ergab für die durch Luft vergaste Substanz 7879.5 *K*. Später<sup>6)</sup> zog er die Ergebnisse dieser zweiten

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 13, 15. 1878.

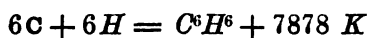
<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 23, 193. 1881. S. 194, Zeile 1 steht dort versehentlich *benzine* gazeuse statt *benzine* liquide.

<sup>3)</sup> B. 13, 1806. 1880. <sup>4)</sup> Th. U. IV, 59.

<sup>5)</sup> Th. U. IV, 59. <sup>6)</sup> B. 15, 328. 1882.

Reihe in Zweifel und fand in neuen Messungen 8000  $K$  und 7993  $K$  für dampfförmiges Benzol.

Stohmann<sup>1)</sup> unterwarf sowohl flüssiges wie durch Luft vergast Benzol der Verbrennung in Sauerstoff unter Atmosphärendruck. Ersteres gab in 7 Versuchen 7798  $K$ , letzteres in 12 Versuchen 7875  $K$ . Reduziert man die erstere Zahl mittels der Verdampfungswärme auf gasförmiges Benzol, so ergibt sich 7880  $K$ , in bester Übereinstimmung mit dem unmittelbaren Wert. Die Zahlen stimmen ferner mit der von Berthelot, 7832  $K$ , und mit Thomsens zweiter Reihe, (7880  $K$ ), dagegen nicht mit den übrigen Reihen Thomsens. Stohmann zog daraus den Schluss, dass in diesen Fällen durch die Anwendung des Universalbrenners Wärme an das Kalorimeter übergegangen sei, worüber sich zwischen beiden eine erregte Polemik entwickelte. Es ist schon oben (S. 394) erwähnt worden, dass auch der Vergleich der anderen von Thomsen mittels des Universalbrenners erhaltenen Zahlen mit denen anderer Forscher diese Vermutung unterstützt. Wir werden demgemäss die Zahl von Stohmann als die zuverlässigste annehmen und erhalten aus



die Bildungswärme des Benzols gleich  $-171 K$  für den dampfförmigen,  $-91 K$  für den flüssigen Zustand.

Von den Homologen des Benzols untersuchte Thomsen<sup>2)</sup> noch Toluol, Mesitylen und Pseudocumol und fand die Verbrennungswärmen der Dämpfe gleich 9557, 12823 und 12816  $K$ . Die Zahlen sind, dem eben dargelegten entsprechend, zweifelhaft.

2. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Die Verbrennungswärmen der Homologen des Benzols fand Stohmann<sup>3)</sup> wie folgt:

|                                        |                     |
|----------------------------------------|---------------------|
| Toluol $C^8H^8$                        | 9338 $K$            |
| o-Xylol $C^9H^{10}$                    | 10843 „             |
| m-Xylol $C^9H^{10}$                    | 10842 „             |
| p-Xylol $C^9H^{10}$                    | 10843 „             |
| Mesitylen $C^9H^{12}$                  | 12517 „             |
| Cymol $C^{10}H^{14}$                   | 14106 „             |
| Durol (fest) $C^{11}H^{16}$            | 15541 „ [15518] $K$ |
| Hexamethylbenzol (fest) $C^{12}H^{18}$ | 17122 „ [17096] „   |
| Diphenyl (fest) $C^{13}H^{18}$         | 14943 „ [14928] „   |
| Naphtalin $C^{10}H^8$                  | 12336 „ [12324] „   |
| Anthracen $C^{14}H^{10}$               | 16943 „ [16828] „   |
| Phenanthren $C^{14}H^{10}$             | 16935 „ [16920] „   |

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 33, 256. 1886.

<sup>2)</sup> J pr. Ch. 33, 564; ib. 33, 568; ib. 34, 55; ib. 34, 56. 1886.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 35, 40. 1887.

Die Bestimmungen vom Durol ab sind mit der kalorimetrischen Bombe gemacht worden<sup>1)</sup>. Nimmt man das Benzol mit 7798 *K* hinzu, so hat man für die Homologen die Unterschiede 1540 *K*, 1505 *K*, 1674 *K*, 1589 *K*, 1435 *K*, 1581 *K*, also einigermassen unregelmässige Unterschiede. Cymol (flüssig) und Durol (fest) befinden sich allerdings nicht in gleichem Aggregatzustande, doch zeigt gerade die Reihe Benzol-Toluol-Mesitylen-Cymol, deren Glieder sämtlich flüssig sind, besonders erhebliche Verschiedenheiten.

Von den hier erwähnten Stoffen war Naphtalin schon früher von Stohmann<sup>2)</sup> mit Kaliumchlorat verbrannt worden. Die gefundene Zahl, 11898 *K*, ist um etwa 4 Prozent zu niedrig, offenbar infolge der Verdampfung von unverbranntem Naphtalin. Derselbe Stoff hat Berthelot und seinen Mitarbeitern zur Prüfung der Genauigkeit der mit der Bombe zu erzielenden Resultate gedient, und 12410 *K*, [12405] *K* ergeben, was mit der in der Tabelle angegebenen Zahl Stohmanns gut stimmt. Ältere Bestimmungen von Berthelot und Vieille<sup>3)</sup> sind:

|                            |                |
|----------------------------|----------------|
| Anthracen $C^{14}H^{10}$   | 17076 <i>K</i> |
| Phenanthren $C^{14}H^{10}$ | 17004 „        |
| Reten $C^{14}H^{10}$       | 23261 „        |
| Diphenyl $C^{12}H^{10}$    | 15101 „        |
| Acenaphten $C^{12}H^{10}$  | 15212 „        |
| Stilben $C^{14}H^{12}$     | 17773 „        |
| Dibenzyl $C^{14}H^{14}$    | 18302 „        |

Die Übereinstimmung mit Stohmanns Werten ist recht gut zu nennen.

Im Anschluss an die eben erwähnten Benzolderivate mögen die wenigen Bestimmungen an anderen, hierhergehörigen Kohlenwasserstoffen erwähnt werden, welche als Wasserstoffadditionsprodukte von Benzolkohlenwasserstoffen aufgefasst werden können.

|                                |                |
|--------------------------------|----------------|
| Tereben $C^{10}H^{16}$         | 14500 <i>K</i> |
| Terpentinöl $C^{10}H^{16}$     | 14759 „        |
| Citronenöl $C^{10}H^{16}$      | 14905 „        |
| Camphen, inakt. $C^{10}H^{16}$ | 14692 „        |
| Hexahydrotoluol $C^7H^{14}$    | 10950 „        |

Die drei ersten Messungen rühren von Favre und Silbermann<sup>4)</sup>, die folgende von Berthelot und Vieille, die letzte von Luginin<sup>5)</sup> her.

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 40, 77. 1889.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 31, 295. 1885.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 442. 1886; ib. 13, 326. 1887.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 34, 439. 1852.

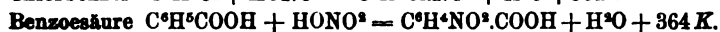
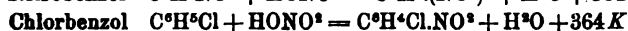
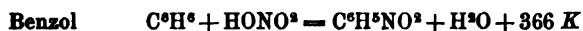
<sup>5)</sup> C. r. 93, 274. 1881.

3. **Halogenderivate des Benzols.** Von den zahlreichen Stoffen dieser Gruppe ist das Monochlorbenzol von Thomsen<sup>1)</sup> untersucht worden. Es wurde mit sauerstoffreicher Luft vergast und gab bei der Verbrennung 7512 *K*.

Orthodichlorbenzol ist von Berthelot und Matignon<sup>2)</sup> in der kalorimetrischen Bombe verbrannt worden. Unter der Voraussetzung, dass das Chlor vollständig in verdünnte Salzsäure übergeht, ist die Verbrennungswärme [6764], 6767 *K*, und die Bildungswärme 360 *K*.

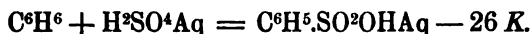
Perchlorbenzol gab die Verbrennungswärme [5324] *K*, 5316 *K* und die Bildungswärme 651 *K*.

4. **Nitroverbindungen.** Der Eintritt der Nitrogruppe in aromatische Verbindungen findet nach Berthelot<sup>3)</sup> unter stets fast gleicher, rund 360 *K* betragender Wärmeentwicklung statt. Es wurden folgende Vorgänge untersucht



Die ziemlich komplizierten Methoden, welche Berthelot anwenden musste, lassen diese grosse Übereinstimmung als bemerkenswert erscheinen.

5. **Sulfonsäuren.** Berthelot<sup>4)</sup> hat die Bildungswärme der Benzolsulfonsäure,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2\text{OH}$ , aus Benzol und rauchender Schwefelsäure gemessen, indem er die beiden Stoffe innerhalb eines Reagensglases, das sich im Kalorimeter befand, in Wechselwirkung treten liess und den Inhalt des ersteren alsdann mit dem Wasser des Kalorimeters vermischte. Durch einen besonderen Versuch war die Wärmemenge festgestellt worden, welche die Schwefelsäure allein beim Verdünnen ergab. Das Ergebnis ist, auf verdünnte Säure berechnet,



Die Bildung der Benzolsulfonsäure in verdünnter Lösung würde also Wärme absorbieren. Der tatsächliche Vorgang erfolgt unter erheblicher Wärmeentwicklung, welche von der Wirkung des gebildeten Wassers auf die überschüssige Schwefelsäure herrührt.

Berthelot hat ferner die Neutralisationswärme der Benzolsulfonsäure mit Baryt zu 274 *K*, mit Natron zu 136 *K* ( $= \frac{1}{2}272 \text{ K}$ ) bestimmt;

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 101.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 316. 1876.

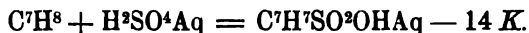
<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 510. 1891.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 297. 1876.

die Zahlen stehen denen der Salzsäure ganz nahe. Die Lösungswärmen einiger Salze betragen

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| $C^6H^5.SO^3ONa$          | — 8.2 $K$ |
| $C^6H^5.SO^3ONa.4H^2O$    | — 34.2 „  |
| $(C^6H^5SO^3O)^2Ba$       | + 26.3 „  |
| $(C^6H^5SO^3O)^2Ba.3H^2O$ | — 26.4 „. |

Analoge Versuche mit Toluol gaben ganz entsprechende Zahlen, so



6. **Amidverbindungen.** Thomsen<sup>1)</sup> hat die Verbrennungswärme des Anilindampfes zu 8385  $K$  bestimmt.

Dagegen ist von P. Petit<sup>2)</sup> die Verbrennungswärme des flüssigen Anilins mittels der Bombe gleich [8178], 8185  $K$  gefunden worden. Derselbe hat die Verdampfungswärme zu 86  $K$  bestimmt, wodurch die Verbrennungswärme des Anilindampfes sich gleich [8264], 8271  $K$  ergibt, immer noch über 100  $K$  kleiner, als Thomsen sie fand.

Für die isomeren Homologen des Anilins erhielt Petit<sup>3)</sup> die Verbrennungswärmen

|                         |            |          |
|-------------------------|------------|----------|
| p-Toluidin, $C^7H^9N$   | [9579] $K$ | 9588 $K$ |
| o-Toluidin, $C^7H^9N$   | [9638] „   | 9647 „   |
| m-Toluidin, $C^7H^9N$   | [9646] „   | 9656 „   |
| Benzylamin, $C^7H^9N$   | [9676] „   | 9686 „   |
| Methylanilin, $C^7H^9N$ | [9731] „   | 9740 „.  |

Wie man sieht, haben die isomeren Verbindungen  $C^7H^9N$  sehr nahe gleiche Verbrennungswärmen; sogar das von den Toluidinen in seiner Konstitution ziemlich abweichende Benzylamin schliesst sich ihnen an. Dagegen ist die Verbrennungswärme des Methylanilins bedeutend grösser, als die der anderen Verbindungen. Es wurde schon (S. 445) erwähnt, dass bei isomeren Verbindungen Methyl am Stickstoff im allgemeinen grössere Verbrennungswärme bedingt, als Methyl am Kohlenstoff.

Ferner hat Berthelot in Gemeinschaft mit André<sup>4)</sup> und Fogh<sup>5)</sup> folgende aromatische Amidverbindungen verbrannt

|                          |             |           |
|--------------------------|-------------|-----------|
| Tyrosin $C^9H^{11}NO^2$  | [10708] $K$ | 10712 $K$ |
| Hippursäure $C^9H^9NO^2$ | [10130] „   | 10129 „   |
| Benzamid $C^7H^7NO$      | [8515] „    | 8523 „    |
| Acetanilid $C^8H^9NO$    | [10161] „   | 10168 „   |
| Benzanilid $C^8H^9NO$    | [15822] „   | 15837 „.  |

Für Hippursäure hat Stohmann<sup>6)</sup> später 10145  $K$  in guter Übereinstimmung gefunden.

<sup>1)</sup> Th U. IV, 143.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 152. 1889.

<sup>3)</sup> ib. S. 18.

<sup>4)</sup> C. r. 106, 1087. 1883.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 22, 5. 1891.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. 44, 385. 1891.

Anilin ist, wie bekannt, eine ziemlich schwache Basis; seine neutralen Salze reagieren sauer und lassen sich wie freie Säuren titrieren, da Anilin auf die Indikatoren keine Reaktion ausübt. Dem entspricht auch die geringe von Thomsen (S. 214) beobachtete Neutralisationswärme.

Die interessante Frage, wie sich die isomeren Substitutionsprodukte der Benzolderivate thermochemisch verhalten, ist von Luginin<sup>1)</sup> an mehreren Reihen derartiger Verbindungen untersucht worden. Folgende Ergebnisse gab Anilin und seine Abkömmlinge:

|                                                             | Neutralisationswärme | Lösungswärme |                 |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|--------------|-----------------|
|                                                             | mit Salzsäure        | der Base     | des Salzes      |
| Anilin $\text{NH}^+\text{C}^6\text{H}_5$                    | 74 <i>K</i>          | — 1 <i>K</i> | — 27.4 <i>K</i> |
| p-Toluidin, $\text{NH}^+\text{C}^6\text{H}_4\text{CH}_3$    | 82 „                 | — 37 „       | — 35.8 „        |
| o-Chloranilin, $\text{NH}^+\text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$   | 63 „                 | — 6 „        | — 43.8 „        |
| m-Chloranilin, $\text{NH}^+\text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$   | 66 „                 | — 8 „        | — 39.3 „        |
| p-Chloranilin, $\text{NH}^+\text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$   | 72 „                 | — 51 „       | — 34.9 „        |
| p-Nitroanilin, $\text{NH}^+\text{C}^6\text{H}_4\text{NO}_2$ | 18 „                 | — 37 „       | „               |

Wie man sieht, entwickeln alle Aniline bei der Neutralisation weit weniger Wärme, als ihre Stammsubstanz, das Ammoniak. Die substituierten Aniline verhalten sich verschieden. Der Eintritt von  $\text{CH}_3$  erhöht die Neutralisationswärme, der von Chlor oder Nitryl vermindert sie, und zwar übt das letztere einen weit grösseren Einfluss aus, als das Chlor. Die drei isomeren Chloraniline verhalten sich verschieden; die grösste Neutralisationswärme hat die Para-, die kleinste die Ortho-Verbindung.

Die Schlussfolgerungen, welche aus diesen Ergebnissen über den Einfluss der Konstitution auf die basischen Eigenschaften gezogen werden können, können hier keine Besprechung finden; hier will ich nur daran erinnern, dass die Neutralisationswärme für sich zwar kein Mass der Affinität ist, in diesem Falle aber wenigstens die Reihe derselben erkennen lässt.

Über das Benzidin und das isomere Diphenylin (p-p- und p-o-Diamidodiphenyl) hat Petit<sup>2)</sup> Untersuchungen ausgeführt. Die Verbrennungswärmen beider Verbindungen sind

|                                                   |                  |                |
|---------------------------------------------------|------------------|----------------|
| Benzidin, $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{N}^2$  | [15598] <i>K</i> | 15609 <i>K</i> |
| Diphenylin $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{N}^2$ | [15616] „        | 15627 „        |

Ein merklicher Unterschied ist nicht vorhanden. Dagegen sind die Zahlen deutlich kleiner, als die für das isomere Hydrazobenzol, [15980]

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 229. 1879.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 169. 1889.

und 15991  $K$ , aus welchen beide durch Umlagerung entstehen; es tritt also bei dieser Umlagerung eine ziemlich bedeutende Wärmemenge, 373  $K$  im Mittel, aus. Man kann diese unmittelbar messen, da sich das Hydrazobenzol in Berührung mit starker Salzsäure sehr schnell umwandelt. Dabei werden 469  $K$  entwickelt; zieht man die Neutralisationswärme des Benzidins, 95  $K$ , ab, so folgt für die Umwandlung 374  $K$ , ganz übereinstimmend mit dem Ergebnis der Verbrennungen.

Die eigentümlichen Gleichgewichtsverhältnisse der einsäurigen und zweisäurigen Salze des Benzidins, welche weiter von Petit studiert worden sind, können hier nicht Besprechung finden. Der durch viel Wasser bewirkte Zerfall des festen Dichlorhydrids in Monochlorhydrid und freie Salzsäure bedingt eine Wärmetönung von  $-119 K$ ; der des gelösten entwickelt 21  $K$ . Die Neutralisationswärme des Benzidins mit Salzsäure unter Bildung des gelösten Dichlorhydrids beträgt 75  $K$ .

Die Salzbildung beim  $p$ -Phenylendiamin,  $C^6H^4(NH^2)^2$ , ist von L. Vignon<sup>1)</sup> untersucht worden. Die Lösungswärme beträgt  $-38 K$ , die des Hydrats mit  $2H^2O$   $-74 K$ . Wird die wässrige Lösung mit einem Äquivalent Salzsäure versetzt, so beträgt die Wärmeentwicklung 88  $K$ ; das zweite Äquivalent giebt 59  $K$ . Ein Äquivalent Schwefelsäure giebt 96  $K$ , bei zwei Äquivalenten krystallisiert festes Salz aus unter Entwicklung von zusammen 192  $K$ . Ebenso verhält sich Oxalsäure unter Entwicklung von 88, resp. 222  $K$ . Das erste Äquivalent Essigsäure giebt 72  $K$ , das zweite nur noch 12  $K$ .

Die normalen Salze des  $p$ -Phenylendiamins reagieren alle stark sauer.

7. Nitrile. Berthelot und Petit<sup>2)</sup> stellten mittels der kalorimetrischen Bombe folgende Verbrennungswärmen fest:

|                            | konst. Kol. | konst. Druck |
|----------------------------|-------------|--------------|
| Benzonitril $C^6H^5CN$     | 8655 $K$    | 8659 $K$     |
| $o$ -Tolunitril $C^7H^7CN$ | 10300 „     | 10307 „      |
| Benzylcyanid $C^7H^7CN$    | 10230 „     | 10238 „      |

8. Phenole. Thomsen<sup>3)</sup> hat das gewöhnliche Phenol,  $C^6H^5.OH$ , sowie dessen Methyläther, das Anisol,  $C^6H^5.OCH^3$ , verbrannt und erhielt 7688  $K$  und 9363  $K$ .

Auch Stohmann<sup>4)</sup> hat Phenol, aber in fester Form, mit Kaliumchlorat verbrannt und 7220  $K$  erhalten; die freie Verbrennung<sup>5)</sup> gab ihm 7253  $K$ .

<sup>1)</sup> C. r. 106, 1671. 1888.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 117. 1889.

<sup>3)</sup> Th. U. IV, 171.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 31, 304. 1885.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 33, 464. 1886.



Berthelot und Vieille<sup>1)</sup> fanden mittels der Bombe die Verbrennungswärme des festen Phenols gleich [7365], resp. 7371 K. Später hat Berthelot gemeinsam mit Luginin<sup>2)</sup> die Bestimmung wiederholt und [7337], 7343 K erhalten.

Endlich haben Stohmann und Langbein<sup>3)</sup> die Versuche mittels der Bombe wiederholt und die Verbrennungswärme gleich 7325, [7319] K, nahe den Werten von Berthelot und seinen Mitarbeitern, gefunden.

Die Verwandtschaft des Phenols,  $C^6H^5OH$ , zu den Basen<sup>4)</sup> ist viel grösser, als die der Alkohole (S. 392). Dasselbe löst sich mit  $-21$  K in Wasser und giebt mit Natron eine Neutralisationswärme von 73 K, die weder durch einen Überschuss des einen, noch des anderen Stoffes wesentlich beeinflusst wird. Kali giebt den naheliegenden Wert 76 K. Ebenso wurde mit Kalk  $148 = 2 \times 74$  K, mit Baryt  $150 = 2 \times 75$  K erhalten, Ammoniak dagegen gab nur 20 K. Offenbar ist hier die Verbindung sehr unvollständig, denn ein Überschuss jedes der beiden Stoffe bringt eine merkliche Wirkung hervor, und beim Verdünnen erleidet die Lösung eine weitergehende Zersetzung, welche sich durch eine Wärmeabsorption verrät.

Ähnliche Untersuchungen, wie Luginin sie an substituierten Anilinen ausgeführt hat, liegen von demselben<sup>5)</sup> an den substituierten Phenolen vor. Nachstehend sind die Zahlenergebnisse verzeichnet:

|                                               | Neutralisationswärme<br>mit Natron | Lösungswärme<br>der Substanz |
|-----------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Phenol, $C^6H^5.OH$                           | 74 K                               | — 21.0 K                     |
| o-Nitrophenol, $C^6H^4(NO^2).OH$              | 93 „                               | — 32.8 „                     |
| p-Nitrophenol, $C^6H^4(NO^2).OH$              | 89 „                               | — 48.4 „                     |
| m-Monochlorphenol, $C^6H^4Cl.OH$              | 78 „                               | — 6.5 „                      |
| Dichlorphenol (Siedep. 213°), $C^6H^3Cl^2.OH$ | 91 „                               | — 43 „                       |
| Trinitrophenol, $C^6H^3(NO^2)^3.OH$           | 138 „                              | — 71 „                       |

Die erste und die letzte Reihe rührt von Berthelot<sup>6)</sup> her. Die Substitution der negativen Elemente oder Radikale erhöht deutlich und progressiv die Neutralisationswärme.

Das Trinitrophenol hat eine Neutralisationswärme angenommen, die von der der Salz- und Salpetersäure nicht verschieden ist. Mit Kali erhielt Berthelot (l. c.) 137, mit Ammoniak 127 K. Die Lösungswärme der entsprechenden Salze  $-100$  und  $-87$  K; das Natronsalz zeigt

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 10, 452. 1886.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 326. 1889.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 45, 332. 1892.

<sup>4)</sup> Berthelot, A. ch. ph. (4) 29, 290. 1873.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 263. 1879.

<sup>6)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 305. 1873.

— 64 *K*. Späterhin sind die Neutralisationsverhältnisse noch eingehend von Tscheltzow<sup>1)</sup> untersucht worden; derselbe fand folgende Zahlen.

Calciumpikrat: Lösungswärme des Salzes mit 6H<sup>2</sup>O — 149 *K*, des wasserfreien Salzes + 22 *K*, Neutralisationswärme 276 *K*. Für das entsprechende Strontiumpikrat sind die Zahlen — 144, + 8 *K*, 275 *K*. Das Baryumsalz, welches gleichfalls mit 6H<sup>2</sup>O krystallisiert, giebt die Zahlen — 147 *K*, — 47 *K*, 276 *K*. Das Magnesiumsalz krystallisiert mit 8H<sup>2</sup>O; die Lösungswärme dieses Salzes ist — 159 *K*, die des wasserfreien Salzes + 147 *K*, die Neutralisationswärme ist 282 *K*. Das analoge Zinksalz giebt — 159 *K*, + 115 *K* und 205 *K*. Die letztere Zahl ist die Neutralisationswärme für gefälltes Hydroxyd. Auch das Kupfersalz ist analog, es gab — 176 *K*, + 33 *K* und 155 *K*.

Das Bleisalz krystallisiert mit 2H<sup>2</sup>O und hat die Lösungswärme — 132 *K*; das wasserfreie Salz giebt — 71 *K*, die Neutralisationswärme ist 138 *K*.

Monobromphenol<sup>2)</sup> vom Schmelzpunkt 64° hat in flüssigem Zustande zwischen 18° und 77° die Molekularwärme 0.546 *K*, im festen 0.459 zwischen 13° und 51°.

In Natron löst sich die feste Substanz mit 44 *K*, die flüssige mit 74 *K*; die Neutralisationswärme im gelösten Zustande beträgt 81 *K*. Daraus folgt die Lösungswärme des festen Salzes gleich 37 *K*, die des flüssigen gleich 7 *K* und die Schmelzwärme gleich 30 *K*.

Für Bibromphenol vom Schmelzpunkte 40° fand Werner die Molekularwärme der flüssigen Substanz zu 0.614 *K*, die Neutralisationswärme des festen Stoffes gleich 49 *K*, des flüssigen gleich 85 *K*; die Schmelzwärme ist daher 36 *K*.

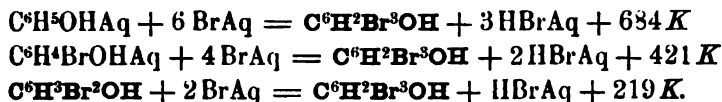
Das symmetrische Tribromphenol (Schmelzp. 92°) löst sich in Natron mit 54 *K*.

Die Substitutionsvorgänge selbst, welche für die Entwicklung der organischen Chemie so ausserordentlich wichtig gewesen sind, lassen sich thermochemisch nur in den seltensten Fällen unmittelbar untersuchen. Einige derartige Fälle sind von Berthelot und Werner<sup>3)</sup> bearbeitet worden. Bekanntlich giebt Phenol mit Bromwasser einen Niederschlag von symmetrischem Tribromphenol. Der Vorgang erfolgt so schnell und exakt, dass er thermochemisch verwertet werden kann. Es wurden folgende Reaktionen gemessen:

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 8, 233. 1886.

<sup>2)</sup> Werner, A. ch. ph. (6) 3, 567. 1884.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 551. 1884.



Die Schmelzwärme des Monobromphenols wurde zu 30 *K* bestimmt, so dass man für die Bildung der festen Substitutionsprodukte aus gelöstem Phenol und gelöstem Brom hat

|                |                          |
|----------------|--------------------------|
| Monobromphenol | 263 <i>K</i>             |
| Bibromphenol   | 465 „ = 2 × 233 <i>K</i> |
| Tribromphenol  | 684 „ = 3 × 228 „        |

Die Zahlen sind für je ein Atom Brom fast gleich, doch nehmen sie etwas ab.

Bei der Einwirkung von vier Molekeln Brom wird auch der Wasserstoff des Hydroxyls substituiert, und es entsteht  $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^3\text{OBr}$ . Die entsprechende Wärmetönung beträgt nach Werner<sup>1)</sup> 737 *K*, also nur 53 *K* für die vierte Molekel, während die drei anderen je 230 *K* gaben. Dem entspricht die lockere Bindung des letzten Bromatoms, welches leicht, z. B. durch Jodkalium herausgenommen wird.

Von Homologen des Phenols hat Stohmann<sup>2)</sup> folgende verbrannt; die Versuche wurden meist mit freiem Sauerstoff ausgeführt.

|                                                                                       |               |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Phenol $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$                                                | 7325 <i>K</i> |
| o-Kresol (flüss.) $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\text{OH}$                        | 8798 „        |
| m-Kresol (flüss.) $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\text{OH}$                        | 8810 „        |
| p-Kresol (flüss.) $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\text{OH}$                        | 8829 „        |
| Orcin (fest) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})^2$                         | 8247 „        |
| o-Xylenol (fest) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2\text{OH}$                       | 10354 „       |
| m-Xylenol (flüss.) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2\text{OH}$                     | 10375 „       |
| p-Xylenol (fest) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2\text{OH}$                       | 10356 „       |
| ψ-Cumenol (fest) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2\text{OH}$                       | 11915 „       |
| Carvacrol (flüss.) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{C}^3\text{H}^7)\text{OH}$ | 13548 „       |
| Thymol (flüss.) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{C}^3\text{H}^7)\text{OH}$    | 13538 „       |
| Carvol (flüss.) $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{O}$                                  | 13748 „       |

Die Isomeren haben meist nahezu gleiche Verbrennungswärmen, nur die Umwandlung des Carvols in das isomere Carvacrol erfolgt unter Entwicklung von 200 *K*.

9. Mehrwertige Phenole. Von Stohmann<sup>3)</sup> sind nachstehende auf feste Stoffe bezogene Verbrennungswärmen bestimmt worden:

<sup>1)</sup> C. r. 100, 679. 1885.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 34, 311. 1886.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 31, 304. 1885 und ib. 33, 463. 1886.

|                              | Verbrennung   |
|------------------------------|---------------|
| Resocrin $C^6H^4(OH)^3$      | 6708 <i>K</i> |
| Brenzkatechin $C^6H^4(OH)^3$ | 6683 „        |
| Hydrochinon $C^6H^4(OH)^2$   | 6701 „        |
| Pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$    | 6163 „        |
| Phloroglucin $C^6H^3(OH)^3$  | 6177 „        |

Später<sup>1)</sup> hat derselbe diese Messungen mittels der Bombe wiederholt; die Ergebnisse sind

|                              |               |                 |
|------------------------------|---------------|-----------------|
| Brenzkatechin $C^6H^4(OH)^3$ | 6852 <i>K</i> | [6849] <i>K</i> |
| Resocrin $C^6H^4(OH)^3$      | 6834 „        | [6831] „        |
| Hydrochinon $C^6H^4(OH)^2$   | 6833 „        | [6830] „        |
| Pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$    | 6890 „        | [6890] „        |
| Quercit $C^6H^7(OH)^5$       | 7044 „        | [7041] „        |
| Inosit $C^6H^6(OH)^6$        | 6628 „        | [6623] „        |

Inzwischen waren von Berthelot<sup>2)</sup> mit Recoura und Luginin zum Teil dieselben Stoffe untersucht worden. Sie fanden

|                            |               |                 |
|----------------------------|---------------|-----------------|
| Hydrochinon $C^6H^4(OH)^2$ | 6852 <i>K</i> | [6840] <i>K</i> |
| Pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$  | 6833 „        | [6833] „        |
| Quercit $C^6H^7(OH)^5$     | 7101 „        | [7098] „        |
| Inosit $C^6H^6(OH)^6$      | 6665 „        | [6665] „        |
| Chinon $C^6H^4O^2$         | 6590 „        | [6590] „        |
| Chinasäure $C^7H^{12}O^6$  | 8337 „        | [8337] „        |

Über die Neutralisationsverhältnisse mehrwertiger Phenole haben Berthelot und Werner<sup>3)</sup> Untersuchungen angestellt. Beim Zusatz von je einem Äquivalent Natron wurden folgende Wärmetönungen erhalten

|                               | erstes        | zweites       | drittes Äq. Natron |
|-------------------------------|---------------|---------------|--------------------|
| Resocrin, $C^6H^4(OH)^3$      | 82.3 <i>K</i> | 73.6 <i>K</i> | 7.1 <i>K</i>       |
| Hydrochinon, $C^6H^4(OH)^2$   | 80.0 „        | 63.6 „        | 12.0 „             |
| Brenzkatechin, $C^6H^4(OH)^3$ | 62.6 „        | 14.1 „        | 6.1 „              |
| Orcin $C^7H^6(OH)^3$          | 82.5 „        | 70.3 „        | 4.3 „              |
| Phloroglucin, $C^6H^3(OH)^3$  | 83.5 „        | 83.7 „        | 15.4 „             |
| Pyrogallol, $C^6H^3(OH)^3$    | 64.0 „        | 63.9 „        | 10.2 „             |

Von den zweiwertigen Phenolen reagieren die beiden ersten stark mit zwei Äquivalenten Natron, während das dritte eine viel kleinere Wirkung zeigt. Die Orthoverbindung dagegen, das Brenzkatechin, erfährt schon vom zweiten Äquivalent Natron nur geringe Wirkung. Orcin verhält sich wie Resocrin.

Die beiden dreiwertigen Phenole zeigen dieselben Neutralisationsverhältnisse, wie die zweiwertigen, obwohl in chemischer Beziehung das

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 45, 332. 1892.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 304. 1889.

<sup>3)</sup> C. r. 100, 586. 1885.

eine mit benachbarter Stellung der Hydroxyle dem Brenzkatechin, das andere mit symmetrischer Stellung derselben dem Resorcin entspricht.

Schliesslich seien die Lösungswärmen mitgeteilt, die von denselben Autoren bestimmt wurden:

|               |                                        |
|---------------|----------------------------------------|
| Resorcin      | — 32.4 K                               |
| Orcin         | — 23.6 „ mit H <sup>2</sup> O — 54.3 K |
| Hydrochinon   | — 41.8 „                               |
| Brenzkatechin | — 29.2 „                               |
| Phloroglucin  | — 16.4 „ „ 2H <sup>2</sup> O — 66.7 K  |
| Pyrogallol    | — 37.1 „                               |

Dieselben Forscher haben<sup>1)</sup> später die mehrwertigen Phenole im Kalorimeter bromiert, wie sie es mit dem Phenol ausgeführt haben (S. 456). Bei der Einwirkung von 3Br<sup>2</sup> auf die wässrigen Lösungen wurde unter Fällung der Tribromsubstitutionsprodukte gefunden

|              |       |
|--------------|-------|
| Resorcin     | 642 K |
| Orcin        | 619 „ |
| Phloroglucin | 618 „ |

Mit anderen mehrwertigen Phenolen erhielten sie keine Trisubstitutionsprodukte. Es scheint ihnen nicht bekannt zu sein, dass solche nur entstehen, wenn die drei Bromatome die symmetrische m-m-Stellung zu einander einnehmen können.

Das Tribromresorcin löst sich in einem grossen Überschuss von Natron mit 186 K; gelöst giebt es mit Natron 208 K.

Saligenin, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>(OH)CH<sup>2</sup>OH, oder o-Oxybenzylalkohol zeigt<sup>2)</sup> nach Bestimmungen von Berthelot den Charakter eines Phenols, indem es mit einem Äquivalent Natron 62 K giebt, mit dem zweiten keine Wärmeentwicklung. Die Lösungswärme ist — 32 K.

Salicylaldehyd, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>(OH)COH, verhält sich ganz ähnlich, das erste Äquivalent Natron giebt 80 K, das zweite nichts. Acetaldehyd reagiert (S. 427) ziemlich stark mit Natron, die Wirkung verschwindet aber bald mit der Verdünnung, und hier ist diese wegen der geringen Löslichkeit des Salicylaldehyds (1 Mol. auf 40 l) sehr gross. Die Lösungswärme des Aldehyds ist fast Null.

Ebenso verhält sich p-Oxybenzaldehyd; die Wärmewirkungen sind 91 und 0 K. Die Lösungswärme dieses festen Aldehyds ist — 49 K. Benzaldehyd giebt keine merkliche Wärmetönung bei der erforderlichen hohen Verdünnung (20 l); die Wirkung rührt also unzweifelhaft vom Phenolhydroxyl her.

<sup>1)</sup> C. r. 100, 688. 1885. — A. ch. ph. (6) 7, 117. 1886.

<sup>2)</sup> C. r. 101, 542. 1885.

Ähnlich wie das Phenol verhalten sich seine Homologen. Für p-Kresol,  $C^6H^4(CH^3)OH$  fand Berthelot<sup>1)</sup> die Lösungswärme  $-21\ K$ . Ein Äquivalent Natron gab  $78\ K$ , ein weiteres halbes  $4\ K$ . Die entsprechenden Zahlen für die Orthoverbindung sind  $-21$ ,  $76$  und  $4\ K$ , also fast identisch. Ihnen schliesst sich das Thymol,  $C^8H^3(C^3H^7)(CH^3)OH$ , an. Eine Lösung konnte nicht untersucht werden; der feste Stoff gab mit einem Äquivalent Natron  $57\ K$ , mit einem zweiten keine Wirkung.

Auch die beiden Naphtole entwickeln mit Natron Wärme. Sie mussten gleichfalls in festem Zustande untersucht werden; ein Äquivalent Natron giebt  $28\ K$  mit der  $\alpha$ -,  $22\ K$  mit der  $\beta$ -Verbindung. Weiteres Alkali ist ohne erhebliche Wirkung.

Alizarin oder Dioxyanthrachinon entwickelt mit einem Äquivalent Natron  $52\ K$ , mit einem zweiten nur  $6\ K$ , obwohl zwei Hydroxyle vorhanden sind.

Endlich hat Berthelot die Bildungswärme des grünen Chinhydrons aus Chinon und Hydrochinon gemessen. Die Lösungswärme der letzteren ist  $+40\ K$  und  $-42\ K$ . Die Bildung der grünen Verbindung erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn sie sich krystallinisch ausscheidet; hat man so verdünnte Lösungen genommen, dass dies unterbleibt, so beschränkt sich die Wärmewirkung auf  $5$  bis  $6\ K$ . Unter Rücksicht auf die Lösungswärme des Chinhydrons ergibt sich für die Bildung desselben in fester Gestalt aus den Lösungen der Bestandteile  $172\ K$ , aus den festen Bestandteilen  $90\ K$ .

Stohmann<sup>2)</sup> hat folgende Phenoläther in freiem Sauerstoff verbrannt:

|                                             |               |
|---------------------------------------------|---------------|
| Anisol $C^6H^5OCH^3$                        | 9013 <i>K</i> |
| Phenetol $C^6H^5OC^2H^5$                    | 10572 „       |
| Phenylpropyläther $C^6H^5OC^3H^7$           | 12348 „       |
| m-Kresyl-Methyläther $C^7H^7OCH^3$          | 10578 „       |
| p-Kresyl-Äthyläther $C^7H^7OC^2H^5$         | 12131 „       |
| m-Xylol-Methyläther $C^8H^8OCH^3$           | 12137 „       |
| p-Xylol-Äthyläther $C^8H^8OC^2H^5$          | 13689 „       |
| Thymol-Methyläther $C^{10}H^{15}OCH^3$      | 15246 „       |
| Thymol-Äthyläther $C^{10}H^{15}OC^2H^5$     | 16801 „       |
| Resorcin-Dimethyläther $C^6H^4(OCH^3)_2$    | 10230 „       |
| Hydrochinon-Dimethyläther $C^6H^4(OCH^3)_2$ | 10151 „       |

Von den Sulfonsäuren des Phenols ist die Paraverbindung durch Allain-Le-Canu<sup>3)</sup> untersucht worden. Die Neutralisationswärme

<sup>1)</sup> C. r. 101, 687. 1885.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 35, 22. 1887.

<sup>3)</sup> C. r. 103, 385. 1886.

beträgt 134 *K* für das erste Äquivalent Natron, 90 *K* für das zweite; das Phenolhydroxyl bethätigt sich somit noch recht deutlich. Die Monobromverbindung der p-Phenolsulfonsäure gab die Neutralisationswärme 135 *K* und 107 *K*, die Bromverbindung 131 *K* und 126 *K*. Man sieht, wie durch den Eintritt der Bromatome der saure Charakter des Phenolhydroxyls und die Vollständigkeit der Salzbildung an demselben zunimmt.

10. **Aromatische Säuren.** Folgende Verbrennungswärmen aromatischer Säuren sind von Stohmann<sup>1)</sup> gemessen worden:

|                           |               |
|---------------------------|---------------|
| Benzoessäure, $C^7H^6O^2$ | 7663 <i>K</i> |
| Salicylsäure, $C^7H^6O^3$ | 7124 „        |
| Phitalsäure, $C^8H^6O^4$  | 7570 „        |

Benzoessäure ist dann von Berthelot und Recoura<sup>2)</sup> in der Bombe verbrannt worden und gab [7731], 7728 *K*. Eine von demselben mit Luginin<sup>3)</sup> ausgeführte Bestimmung ergab [7713], 7710 *K*.

Ferner ist Benzoessäure und eine grosse Reihe ihrer Abkömmlinge von Stohmann<sup>4)</sup> mittels freien Sauerstoffs verbrannt worden.

|                                            |               |
|--------------------------------------------|---------------|
| Benzoessäure $C^7H^6O^2$                   | 7705 <i>K</i> |
| Benzoessäureanhydrid $C^{14}H^{10}O^2$     | 15562 „       |
| Benzaldehyd $C^7H^6O$                      | 8417 „        |
| Benzylalkohol $C^7H^8O$                    | 8953 „        |
| Methylbenzoat $C^8H^8O^2$                  | 9440 „        |
| Äthylbenzoat $C^9H^{10}O^2$                | 10993 „       |
| Propylbenzoat $C^{10}H^{12}O^2$            | 12550 „       |
| Isobutylbenzoat $C^{12}H^{14}O^2$          | 14120 „       |
| Amylbenzoat $C^{14}H^{16}O^2$              | 15701 „       |
| Phenylbenzoat $C^{13}H^{10}O^2$            | 15052 „       |
| p-Kresylbenzoat (fest) $C^{14}H^{12}O^2$   | 16610 „       |
| o-Xylenylbenzoat (fest) $C^{16}H^{14}O^2$  | 18152 „       |
| ψ-Cumenylbenzoat (fest) $C^{16}H^{14}O^2$  | 19688 „       |
| Thymylbenzoat (fest) $C^{17}H^{16}O^2$     | 21285 „       |
| Resorcyldibenzoat (fest) $C^{20}H^{14}O^4$ | 22384 „       |
| Glycerintribenzoat $C^{24}H^{20}O^6$       | 27205 „       |
| Mannithexabenzoat $C^{48}H^{38}O^{12}$     | 53619 „       |
| Benzophenon $C^{12}H^{10}O$                | 15576 „       |
| Acetophenon $C^8H^8O$                      | 10014 „       |

Mittels der kalorimetrischen Bombe verbrannte Stohmann<sup>5)</sup> folgende aromatischen Karbonsäuren:

|                               |                      |
|-------------------------------|----------------------|
| Benzoessäure $C^7H^6O^2$      | 7717 <i>K</i> [7714] |
| Salicylsäure $C^7H^6O^3$      | 7295 „ [7295]        |
| m-Oxybenzoessäure $C^7H^6O^3$ | 7290 „ [7290]        |

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 31, 303. 1885.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 313. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 330. 1889.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 36, 1. 1887. — ib. 353.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 40, 128. 1889.

|                                        |         |         |
|----------------------------------------|---------|---------|
| p-Oxybenzoesäure $C^7H^6O^3$           | 7259 K  | [7259]  |
| Anissäure $C^8H^6O^3$                  | 8952 „  | [8949]  |
| $\beta$ -Resorcyssäure $C^7H^6O^4$     | 6769 „  | [6772]  |
| Gallussäure $C^7H^6H^5$                | 6341 „  | [6347]  |
| Pyrogallolkarbonsäure $C^7H^6O^5$      | 6337 „  | [6343]  |
| o-Toluyssäure $C^8H^6O^3$              | 9294 „  | [9288]  |
| m-Toluyssäure $C^8H^6O^3$              | 9291 „  | [9285]  |
| p-Toluyssäure $C^8H^6O^3$              | 9274 „  | [9268]  |
| Phenyllessigsäure $C^8H^6O^3$          | 9332 „  | [9326]  |
| Mesitylensäure $C^9H^6O^3$             | 10852 „ | [10843] |
| Hydrozimmtsäure $C^9H^{10}O^3$         | 10855 „ | [10846] |
| Zimmtsäure $C^9H^8O^3$                 | 10428 „ | [10417] |
| Cuminsäure $C^{10}H^{12}O^3$           | 12386 „ | [12374] |
| $\alpha$ -Naphthoesäure $C^{11}H^8O^3$ | 12326 „ | [12320] |
| $\beta$ -Naphthoesäure $C^{11}H^8O^3$  | 12284 „ | [12278] |
| Phtalsäure $C^8H^4O^4$                 | 7716 „  | [7719]  |
| m-Phtalsäure $C^8H^4O^4$               | 7688 „  | [7691]  |
| p-Phtalsäure $C^8H^4O^4$               | 7709 „  | [7712]  |
| Phtalsäureanhydrid $C^8H^4O^5$         | 7840 „  | [7843]  |
| Uvitinsäure $C^8H^4O^4$                | 9289 „  | [9289]  |
| Trimesinsäure $C^8H^4O^6$              | 7676 „  | [7685]  |
| Pyromellithsäure $C^{10}H^4O^8$        | 7774 „  | [7789]  |
| Mellithsäure $C^{12}H^4O^{12}$         | 7882 „  | [7908]  |

Für Cuminsäure fanden gleichzeitig Berthelot und Luginin<sup>1)</sup> 12377, [12393] K; für Salicylsäure Berthelot und Recoura<sup>2)</sup> früher 7350 [7350] K.

Die Verbrennungswärme der Phtalsäure nach Luginin<sup>3)</sup> [7801] K, etwas verschieden von Stohmanns Wert. Phtalsäureanhydrid giebt [7836] K.

Für Naphtalsäure fand Luginin<sup>4)</sup> die Verbrennungswärme 12452 K, für das Anhydrid 12576 K.

Stohmann<sup>5)</sup> verbrannte in freiem Sauerstoff folgende Ester hydroxylierter Benzoesäuren:

|                                              |         |
|----------------------------------------------|---------|
| Methyl-Salicylat $C^8H^6O^3$                 | 8988 K  |
| Äthyl-Salicylat $C^9H^{10}O^3$               | 10517 „ |
| Propyl-Salicylat $C^{10}H^{12}O^3$           | 12061 „ |
| Isobutyl-Salicylat $C^{11}H^{14}O^3$         | 13663 „ |
| Methyl-p-Oxybenzoat (fest) $C^8H^6O^3$       | 8892 „  |
| Äthyl-p-Oxybenzoat (fest) $C^9H^{10}O^3$     | 10433 „ |
| Propyl-p-Oxybenzoat (fest) $C^{10}H^{12}O^3$ | 12011 „ |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 331. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 317. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 222. 1891.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 222. 1891.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 36, 362. 1887.



Einige feste Methylester aromatischer Säuren untersuchte Stohmann<sup>1)</sup> später mittels der Bombe; er erhielt:

|                                                       |         |           |
|-------------------------------------------------------|---------|-----------|
| Methyl-p-Oxybenzoat $C^6H^5O^2$                       | 8960 K  | [8957] K  |
| Methyl-Anisat $C^6H^{10}O^2$                          | 10693 „ | [10687] „ |
| Methyl-Gallat $C^6H^5O^3$                             | 8013 „  | [8024] „  |
| Methyl-Cinnamat $C^{10}H^{11}O^2$                     | 12136 „ | [12127] „ |
| Methyl- $\beta$ -Naphthoat (flüss.) $C^{12}H^{10}O^2$ | 14024 „ | [14015] „ |
| Dimethyl-o-Phtalat $C^{10}H^{10}O^4$                  | 11204 „ | [11201] „ |
| Dimethyl-m-Phtalat $C^{10}H^{10}O^4$                  | 11117 „ | [11114] „ |
| Dimethyl-p-Phtalat $C^{10}H^{10}O^4$                  | 11122 „ | [11119] „ |
| Trimethyl-Trimesinat $C^{12}H^{10}O^6$                | 12925 „ | [12925] „ |
| Hexamethyl-Mellat $C^{18}H^{16}O^6$                   | 18256 „ | [18265] „ |

Mit Benzoesäure hat Berthelot<sup>2)</sup> einige Bestimmungen ausgeführt. Die Lösungswärme der Säure ergab sich ungefähr gleich — 65 K, ferner ist

| Basis    | Neutralisationswärme | Lösungswärme des Salzes |
|----------|----------------------|-------------------------|
| Ammoniak | 122                  | — 26.9                  |
| Kali     | 134                  | — 14.8                  |
| Natron   | 135                  | + 7.8                   |
| Kalk     | 272                  | + 46.8                  |

Substitutionsprodukte der Benzoesäure sind von Luginin<sup>3)</sup> untersucht. Metanitrobenzoesäure giebt mit Natron 128 K in gelöstem Zustande, also weniger als Benzoesäure, obwohl sie stärker ist, als diese. Die Lösungswärme der Säure beträgt — 51 K, die des Natronsalzes — 12.7 K.

Metaamidobenzoesäure hat die Neutralisationswärme 92.6 K, die Lösungswärme — 41.6 K. Die des Natronsalzes beträgt + 13.6 K.

Mit Salzsäure entwickelt die m-Amidobenzoesäure 27.5 K.

Die Salicyl- oder o-Oxybenzoesäure hat gleichzeitig die Eigenschaften einer Monokarbonsäure und eines Phenols. Sie giebt nach den Messungen von Berthelot<sup>4)</sup> im festen Zustande mit einem Äquivalent Natron 53 K; das zweite Äquivalent des letzteren entwickelt weitere 20 K, welche bei starker Verdünnung wieder verbraucht werden.

Neuere Messungen, die derselbe Autor in Gemeinschaft mit Werner<sup>5)</sup> ausgeführt hat, geben etwas andere Resultate. Beim successiven Zusatz von je einem Äquivalent Natron wurden erhalten:

|                  | erstes | zweites | drittes Äq. Natron | Lösungswärme |
|------------------|--------|---------|--------------------|--------------|
| Salicylsäure     | 129 K  | 8 K     | —                  | —            |
| m-Oxybenzoesäure | 128 „  | 82 „    | 7 K                | —            |
| p-Oxybenzoesäure | 127 „  | 88 „    | 7 „                | — 56 K       |

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 40, 344. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 329 und 346. 1873.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (5) 17, 259. 1879.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (4) 29, 320. 1873.

<sup>5)</sup> C. r. 100, 1568. 1885. — A. ch. ph. (6) 7, 145. 1886.

Während die Salicylsäure bei einem Überschuss von Natron nur eine ganz geringe Wärmeentwicklung zeigt, reagieren die beiden anderen Säuren etwa wie Phenol. Im Zusammenhang damit steht, dass Salicylsäure sich mit Phenolphthalein scharf titrieren lässt, die beiden anderen Oxybenzoesäuren dagegen nicht.

Mit dem Verhalten der Dioxybenzole (S. 458) zeigt sich insofern eine Analogie, als das in der Orthostellung befindliche Hydroxyl in verdünnter Lösung keinen sauren Charakter aufweist.

Die Lösungswärmen der drei Oxybenzoesäuren sind in der obigen Reihenfolge — 64, — 62 und — 56 K. Die krystallisierte p-Oxybenzoesäure,  $C^7H^6O^3 \cdot H^2O$ , löst sich mit — 77 K.

Bei der Einwirkung des Broms auf die Oxybenzoesäuren<sup>1)</sup> geben die o- und p-Verbindung Kohlensäure und Tribromphenol unter Entwicklung von 721 und 701 K; m-Oxybenzoesäure verhält sich anders, indem sie nicht Kohlensäure abspaltet, sondern ein Trisubstitutionsprodukt bildet.

Von den zahlreichen Dioxybenzoesäuren hat Berthelot<sup>2)</sup> die Protokatechusäure ( $COOH:OH:OH = 1:3:4$ ) untersucht. Das erste Äquivalent Natron gab 129 K, das zweite 76, das dritte 1 K. Es macht sich ausser dem Carboxyl nur ein Phenolhydroxyl geltend, und das zweite, zu jenem in der Orthostellung befindliche wirkt, ebensowenig, wie im Brenzkatechin (S. 458).

Im Widerspruch dazu zeigt Gallussäure,  $C^6H^2(OH)_3COOH$ , bei welcher die drei Hydroxyle in benachbarter Stellung stehen, auch mit dem vierten Äquivalent Natron eine Wirkung, wenn auch keine starke. Berthelot fand

| Äq.    | Natron | Kali  |
|--------|--------|-------|
| 1 stes | 131 K  | 132 K |
| 2 tes  | 73 „   | 71 „  |
| 3 „    | 60 „   | 62 „  |
| 4 „    | 27 „   | 30 „  |
| 5 „    | 10 „   | 5 „   |

Wenn in den Oxybenzoesäuren der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale ersetzt ist, so hört die Phenolfunktion auf. Dem entsprechend giebt Anissäure,  $C^6H^4(OCH^3)_3COOH$  oder Methylparaoxybenzoesäure mit einem Überschuss von Natron keine Wirkung. Die freie Säure ist so wenig löslich im Wasser, dass Berthelot<sup>3)</sup> sie im festen Zustande mit äquivalenter Natronlösung behandelte; es wurden

<sup>1)</sup> C. r. 101, 290. 1885.

<sup>2)</sup> C. r. 101, 543. 1885.

<sup>3)</sup> C. r. 101, 651. 1885.

51 K gefunden. Nimmt man die Neutralisationswärme der gelösten Säure zu 130 K an, so folgt als Lösungswärme — 79 K. Ein weiteres Äquivalent Natron ist ohne Wirkung auf die entstandene Flüssigkeit.

Im Methylester der Salicylsäure,  $C^6H^4(OH)COO.CH^3$ , zeigt sich das Hydroxyl insofern wirksam, als derselbe sich in Natron löst und dabei 40 K entwickelt. Ein zweites Äquivalent Natron giebt nur noch 2 K.

Das Hydroxyl der Mandelsäure oder Phenylglycolsäure,  $C^6H^5.CH(OH)COOH$ , entspricht dem der Glycol- und Milchsäure und zeigt demgemäss nur geringe Wirkung mit Natron. Es gab je  $\frac{1}{2}$  Äquivalent Natron 67, 69 und 2 K. Die Lösungswärme ist — 31 K.

Isomer mit der Anissäure ist das Vanillin, der Methyläther des Protokatechualdehyds,  $C^6H^3(OH)(OCH^3)COH$ . Gegen Natron wirkt nur das freie Hydroxyl, denn das erste Äquivalent giebt 93 K, das zweite hat keine Wirkung. Die Lösungswärme ist — 52 K.

Die Vanillinsäure,  $C^6H^3(OH)(OCH^3)COOH$ , entwickelt mit je einem Äquivalent Natron folgeweise 126, 97 und 14 K. Es zeigt sich noch beim dritten Äquivalent eine merkliche Wirkung, obwohl nur zwei vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Lösungswärme — 52 K.

Wird auch das zweite Hydroxyl der Protokatechusäure in Oxy-methyl verwandelt, so entsteht die Veratrumsäure,  $C^6H^3(OCH^3)^2.COOH$ . Natron wirkt auf die feste Substanz mit 69 K; die Lösung entwickelt mit einem Überschuss von Natron keine Wärme mehr, wie sich das voraussehen liess. Ebenso verhält sich die Piperonylsäure (Methylenprotokatechusäure),  $C^6H^3(O^2CH^2)COOH$ , deren Lösungswärme in Natron 39 K beträgt. Der Aldehyd dieser Säure, das Piperonal, giebt mit Natron keine Wärmewirkung.

Desgleichen reagieren nicht mit Natron: Anisaldehyd,  $C^6H^4(OCH^3)COH$ , Anisalkohol,  $C^6H^4(OCH^3)CH^2OH$ , Anisol,  $C^6H^5OCH^3$ , Anethol,  $C^6H^4(C^3H^5)OCH^3$ . Salicin, das Glucosid des o-Oxybenzylalkohols, entwickelt dagegen 58, 9 und 0 K.

Die sechsbasische Mellithsäure erweist sich auch thermochemisch als solche; Berthelot<sup>1)</sup> fand

|   |      |     |        |     |   |
|---|------|-----|--------|-----|---|
| 1 | stes | Äq. | Natron | 148 | K |
| 2 | tes  | „   | „      | 147 | „ |
| 3 | „    | „   | „      | 148 | „ |
| 4 | „    | „   | „      | 136 | „ |
| 5 | „    | „   | „      | 129 | „ |
| 6 | „    | „   | „      | 126 | „ |

<sup>1)</sup> C. r. 101, 685. 1885.

Mit einem Überschuss von Natron sind leider keine Versuche gemacht worden.

Mekonsäure gab successive 144, 136, 87 und 7 *K*; sie erweist sich, wie auch aus den chemischen Verhältnissen geschlossen wurde, als eine zweibasische Oxsäure, deren Hydroxyl Phenolfunktion hat.

Chinasäure,  $C^6H^7(OH)^4COOH$ , giebt<sup>1)</sup> mit einem Äquivalent Natron 132 *K*, mit Kali 134 *K*; ein Überschuss von Alkali bringt keine Wirkung weiter hervor. Die vier Hydroxyle zeigen also nicht den Charakter von Phenolhydroxyle. Die Verbrennungswärme der Chinasäure ist nach Berthelot und Recoura<sup>2)</sup> 8337 *K* für konstanten Druck und konstantes Volum.

Kampfersäure,  $C^6H^9(C^2H^5)(COOH)^2$ , hat, wie nach ihrer anderweit ermittelten Konstitution zu erwarten ist, die charakteristischen Eigenschaften zweibasischer Säuren. Das erste Äquivalent Natron giebt 136 *K*, das zweite 127 *K*, das dritte fast keine Wirkung, 5 *K*.

Die Salze der Phtalsäuren sind von Colson<sup>3)</sup> studiert worden. Es ergab die Lösung der drei isomeren Säuren in Natron folgende Zahlen:

|              |              |
|--------------|--------------|
| o-Phtalsäure | 221 <i>K</i> |
| m- „         | 175 „        |
| p- „         | 165 „        |

Die Lösungswärme der o-Phtalsäure in Wasser ist — 97 *K*. Sättigt man beide Äquivalente folgeweise, so giebt das erste 147 *K*, das zweite 126 *K*.

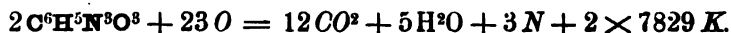
Die Lösungswärme der drei Natriumsalze ist 2·4, — 8, — 6 *K*.

Durch Fällung mit Bleinitrat und Silbernitrat wurden die entsprechenden Phtalate hergestellt; die aus den Reaktionswärmen berechneten Neutralisationswärmen sind:

|   | Bleisalz    | Silbersalz   |
|---|-------------|--------------|
| o | 97 <i>K</i> | 108 <i>K</i> |
| m | 68 „        | 85 „         |
| p | 80 „        | 118 „        |

11. Diazverbindungen. Das salpetersaure Diazobenzol,  $C^6H^5N^2.NO^3$  ist infolge einer explosiven Eigenschaften als Zündmasse vorgeschlagen worden. Berthelot und Vieille<sup>4)</sup> haben einige kalorimetrische Experimente mit dieser Substanz gemacht.

Zuerst liessen sie dieselben in einer Atmosphäre von Sauerstoff verbrennen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung



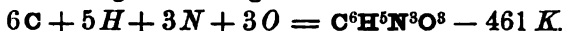
<sup>1)</sup> C. r. 101, 545. 1885.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 13, 342. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 8, 282. 1886.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 149. 1882.

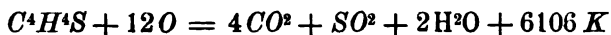
Die Zahl gilt für konstanten Druck; für konstantes Volum ist sie 7839 *K*. Die Bildungswärme ergibt sich daraus



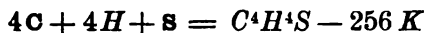
Sie ist also negativ, entsprechend den explosiven Eigenschaften der Substanz.

Die Explosion in einer Stickstoffatmosphäre entwickelt viel weniger Wärme, 1148 *K*. Die Zersetzung ist eine sehr verwickelte, es hinterbleibt eine stickstoffreiche Kohle, und unter den gebildeten Gasen finden sich Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Cyanwasserstoff und Grubengas.

12. **Furfurangruppe.** Thomsen<sup>1)</sup> hat die Verbrennungswärme des Thiophens zu 6101 *K* bestimmt. Aus



folgt die Bildungswärme



und bei konstantem Volum — [262] *K*.

Die von Thomsen aus diesem Ergebnis gezogenen Schlussfolgerungen über die Konstitution des Thiophens sind mit der ganzen Unsicherheit behaftet, welche die Anwendung stöchiometrischer Regeln, die für gewisse Gebiete gültig befunden sind, auf unbekannte Gebiete mit sich bringt, und ich verzichte daher auf ihre Wiedergabe.

Thiophen ist jüngst von Berthelot und Matignon<sup>2)</sup> in der kalorimetrischen Bombe verbrannt worden. Die Verbrennungswärme (Schwefel als verdünnte Schwefelsäure) beträgt [6695], 6709 *K*; die Bildungswärme, bezogen auf Diamant — 149 *K*.

Pyridin,  $C^5H^5N$ , gab die Verbrennungswärme 6751 *K* (Thomsen, l. c. 144). Der Wert für Piperidin,  $C^5H^{11}N$ , ist 8328 *K*. Auch hier kann ich auf die theoretischen Schlussfolgerungen nur hinweisen.

13. **Azoverbindungen.** Petit<sup>3)</sup> ermittelte folgende Verbrennungswärmen:

|                                 |                  |                |
|---------------------------------|------------------|----------------|
| Azoxybenzol $C^6H^5NO$          | [15295] <i>K</i> | 15301 <i>K</i> |
| Azobenzol $C^{12}H^{10}N^2$     | [15550] „        | 15558 „        |
| Hydrazobenzol $C^{12}H^{12}N^2$ | [15980] „        | 15991 „        |
| Phenylhydrazin $C^6H^5N^2$      | [8052] „         | 8058 „         |

Die doppelte Verbrennungswärme des Anilins beträgt 16370, [16356] *K*, so dass die Abnahme der Verbrennungswärme bei der stufenweisen Oxydation desselben zu Hydrazo-, Azo- und Azoxybenzol 379 *K*, 433 *K* und 257 *K* beträgt.

<sup>1)</sup> Th. U. IV, 194.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 22, 177. 1891.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 160. 1889.

14. **Hydrierte Benzolabkömmlinge.** Eine Anzahl von Bouchardat hergestellter Terpinabkömmlinge ist von Luginin<sup>1)</sup> mittels der kalorimetrischen Bombe untersucht worden. Er erhielt

|                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| Inaktives Terpinol C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O           | [14677] K |
| Kautschinhydrat C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O              | [14751] „ |
| Aktives Terpinol C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O             | [14768] „ |
| Synthetisches Borneol, aktiv C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O | [14709] „ |
| Eucalyptol (flüssig) C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O         | [14601] „ |
| Terpinhydrat C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O <sup>s</sup>    | [14491] „ |
| Terpin C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O <sup>s</sup>          | [14544] „ |

Luginin<sup>2)</sup> bestimmte die Verbrennungswärmen folgender Glieder der Kampfergruppe mittels der Bombe.

|                                                                      |                                         |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Rechtskampfer C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O                      | [14022] K                               |
| Linkskampfer C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O                       | [14140] „                               |
| Inaktiver Kampfer C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O                  | [14122] „                               |
| Rechtskampfersäure C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup>    | [12406] „, später [12497] <sup>3)</sup> |
| Kampfersäureanhydrid C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O <sup>3</sup>  | [12420] „ „ [12622]                     |
| Linkskampfersäure C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup>     | [12445] „                               |
| „ andere Probe „                                                     | [12423] „                               |
| „ „ „ „                                                              | [12445] „                               |
| Inaktive Kampfersäure C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup> | [12523] „                               |
| Isokampfersäure C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup>       | [12497] „                               |
| Borneol C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O                            | [14647] „                               |
| Kamphol aus Valeriana C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O              | [14725] „                               |
| Inaktives Kamphol C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O                  | [14738] „                               |

Aus den Zahlen ergibt sich, dass die Isomerie hier, wie meist bei den zusammengesetzteren Verbindungen, nur einen sehr geringen Einfluss auf die Verbrennungswärme hat. Die beiden aktiven Kampfersäuren haben einen kleineren Wert als ihre Verbindung, die inaktive; dies steht im Gegensatz zu dem, was bei den Weinsäuren und der Traubensäure der Fall ist.

Einige weitere Kampferderivate, die von Cazeneuve und Haller dargestellt worden sind, haben Berthelot und Petit<sup>4)</sup> untersucht. Für  $\alpha$ -Nitrokampfer, C<sup>10</sup>H<sup>15</sup>(NO<sup>2</sup>)O<sup>2</sup>, ergab sich die Verbrennungswärme [13705], 13714 K. In einem Überschusse von Natron löst er sich mit 75 K. Die isomere, von Cazeneuve Nitrokampferphenol genannte Verbindung, die als Hydrat, C<sup>10</sup>H<sup>15</sup>(NO<sup>2</sup>)O<sup>2</sup>.H<sup>2</sup>O, verbrannt wurde, ergab [13328], 13343 K, also eine merklich kleinere Zahl. In Wasser löst sich das Hydrat mit — 28 K, das Anhydrid mit — 18 K. Die Neu-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 394. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 18, 378. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 218. 1891.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 20, 5. 1890.

tralisationswärme der Lösung ist 127 K; es ist also eine ziemlich wohl charakterisierte Säure.

Cyankampfer,  $C^{10}H^{15}(CN)O^2$ , gab die Verbrennungswärme [14948], 13963 K. In verdünntem Alkali löst sich dieser Stoff unter Wärmeabsorption von — 12 K.

Hieran schliessen sich die Messungen von Berthelot und Matignon<sup>1)</sup>:

|                                          | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|------------------------------------------|-------------------|---------------|
| Terpentinöl $C^{10}H^{16}$               | [14711] 14733 K   | 217 K         |
| Kampfer, kryst. $C^{10}H^{16}$           | [14669] 14678 „   | 272 „         |
| Kamphenchlorhydrid $C^{10}H^{17}Cl$      | [14676] 14698 „   | 645 „         |
| Terpilendichlorhydrid $C^{10}H^{16}Cl^2$ | [14655] 14677 „   | 1059 „        |
| Terpentinchlorhydrid $C^{10}H^{17}Cl$    | [14670] 14692 „   | 651 „         |

Das Chlor ist als in verdünnte Salzsäure übergehend angenommen.

Behufs genauer Kenntnis der Vorgänge bei der Aufnahme des Wasserstoffs von seiten der Benzolabkömmlinge hat Stohmann<sup>2)</sup> folgende Stoffe untersucht:

|                                         |         |           |
|-----------------------------------------|---------|-----------|
| Terephtalsäure                          | 7709 K  | [7712] K  |
| Terephtalsäure-Dimethyläther            | 11127 „ | [11124] „ |
| $\Delta$ 1-4 Dihydroterephtalsäure      | 8361 „  | [8361] „  |
| Dihydroterephtalsäure-Dimethyläther     | 11813 „ | [11807] „ |
| $\Delta$ 1-5 Dihydroterephtalsäure      | 8427 „  | [8427] „  |
| fum. $\Delta$ 2-5 Dihydroterephtalsäure | 8454 „  | [8454] „  |
| Dihydrophthalsäure                      | 8431 „  | [8431] „  |
| $\Delta$ 2 Tetrahydrophthalsäure        | 8816 „  | [8813] „  |
| fum. Hexahydromellithsäure              | 9239 „  | [9256] „  |
| $\Delta$ 1 Tetrahydrophthalsäure        | 8828 „  | [8825] „  |
| Tetrahydrophthalsäure-Dimethyläther     | 12268 „ | [12259] „ |
| fum. Hexahydroterephtalsäure            | 9295 „  | [9289] „  |
| Hexahydroterephtalsäure-Dimethyläther   | 12739 „ | [12727] „ |
| mal. Hexahydroterephtalsäure            | 9286 „  | [9280] „  |
| Hexan                                   | 9912 „  | [9892] „  |
| $\alpha$ -Thiophensäure                 | 6463 „  | [6454] „  |
| Tetrahydro- $\alpha$ -Thiophensäure     | 7548 „  | [7533] „  |

Bei den letzten Verbindungen ist angenommen, dass der Schwefel in gasförmiges Dioxyd übergeht.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass den verschiedenen Hydrierungsstufen verschiedene Wärmetönungen entsprechen. Die grösste Zunahme der Verbrennungswärme, etwa 690 K (die somit annähernd ebensoviel beträgt, als die Verbrennungswärme des freien Wasserstoffs), erfolgt auf der ersten Stufe, indem der den Benzolkern enthaltende Stoff in das Dihydroderivat übergeht. Dem Übergang dieses in das Tetrahydro-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 23, 541. 1891.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 43, 1. 1891. — ib. 538.

derivat entspricht eine Zunahme von etwa 450  $K$ , und ein gleicher Wert kommt dem Übergange in den Hexahydrokörper zu. Auch steht diese Zahl der Änderung der Verbrennungswärme nahe, welche beim Übergang eines mit „Doppelbindung“ behafteten Stoffe der Fettreihe in die entsprechende zwei Wasserstoffatome mehr enthaltende gesättigte Verbindung erfolgt.

Denkt man sich durch Zufuhr zweier weiterer Wasserstoffatome zum Hexahydrokörper „den Ring gesprengt“, so dass eine gesättigte Paraffinverbindung entsteht, so nimmt die Verbrennungswärme um einen anderen Wert, etwa 550  $K$ , zu. Diese Regeln sind ziemlich allgemein, versagen aber häufig, wie das bei derartigen Beziehungen regelmässig der Fall ist, wenn sie auf Stoffe von kleinem Molekulargewicht, etwa die Anfangsglieder der verschiedenen Reihen, angewendet werden. Ebenso fügt sich Mellith- und Hexahydromellithsäure nicht. Es rührt dies von der Ausnahmestellung her, welche die Mellithsäure den anderen Karbonsäuren des Benzols gegenüber einnimmt. Dass für die Abkömmlinge des Thiophens andere Konstanten eingeführt werden müssen, wie sich bei Ausführung der entsprechenden Rechnungen erweist, liess sich erwarten.

Zu der Gruppe der hydrierten Benzolabkömmlinge gehört auch der Inosit,  $C^6H^{12}O^6$ , welcher in aktiven und inaktiven Formen vorkommt, die ganz analog denen der Weinsäure sind. Die Verbrennungswärmen derselben sind von Berthelot und Matignon<sup>1)</sup> gemessen worden; sie betragen:

|                            |            |          |
|----------------------------|------------|----------|
| Inosit (inaktiv, spaltbar) | [6618] $K$ | 6618 $K$ |
| „ ( „ nicht spaltbar)      | [6665] „   | 6665 „   |

Rechts-Inosit löst sich mit — 20  $K$  in Wasser, ebenso Links-Inosit. Beim Vermischen geben die Lösungen keine Wärmeentwicklung. Inaktiver spaltbarer Inosit hat die Lösungswärme — 39  $K$  für das einfache, — 77  $K$  für das doppelte Molekulargewicht. Die Verbindung des rechten und linken Inosits zu inaktivem entwickelt somit 37  $K$ . Nicht spaltbarer Inosit hat die Lösungswärme — 34  $K$  für  $C^6H^{12}O$ .

Die spezifische Wärme einiger hierhergehöriger Stoffe hat A. Colson<sup>2)</sup> bestimmt. Er fand folgende Zahlen

|           | spez. Wärme |
|-----------|-------------|
| Piperidin | 0.533       |
| Pyridin   | 0.418       |
| Nicotin   | 0.420       |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 21, 415. 1890.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 19, 407. 1890.



Die Lösungswärme dieser drei Stoffe fand derselbe gleich 64, 22 und 66 K; die Neutralisationswärmen sind in folgender Tabelle gegeben:

Piperidin 1 HCl: 130 K;  $\frac{1}{2}$  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>: 137 K.

Pyridin 1 HCl: 52 K; 1.5 HCl: 54 K;  $\frac{3}{4}$  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>: 65 K.

Nicotin 1 HCl: 81 K; 2 HCl: 115 K; 4 HCl: 121 K;  $\frac{1}{2}$  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>: 95 K; 2 H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>: 135 K.

Pyridin und Nicotin haben sehr kleine Neutralisationswärmen und erweisen sich dadurch als Basen, deren Salze in der Lösung teilweise hydrolytisch gespalten sind.

Chinolin löst sich in überschüssiger Salzsäure mit 68 K.

## Sechstes Kapitel. Energetik der Wärme.

1. Vorbemerkung. Zum Verständnis der gegenseitigen Umwandlung zwischen chemischer Energie der Wärme, deren Beträge in den vorhergehenden Kapiteln mitgeteilt worden sind, sollen gegenwärtig die Gesetze erörtert werden, von denen die Umwandlungen der anderen Energieformen in Wärme und umgekehrt abhängig sind. Von allen Formen der Energie ist die Wärme zuerst als eine selbständige Grösse erkannt worden, während bei den übrigen Energieformen meist der Intensitätsfaktor, als die für die Sinnesempfindung massgebende Grösse, sich dem ungeschulten Bewusstsein als die eigentliche Realität aufgedrängt hatte. Das auffälligste Beispiel hierzu ist der Kraftbegriff, welcher bis heute als letzter und allgemeinster Begriff der Auffassung und Darstellung der Naturerscheinungen zu Grunde gelegt wird, da er doch nichts ist, als der Intensitätsfaktor der Distanzenenergie.

Auch in der Wärmelehre ist die Entwicklung keinen anderen Weg gegangen, als bei den übrigen Energiearten; sie hat ihn nur schneller zurückgelegt. Lange bevor der Begriff der Wärmemenge durch Black, Wilke und andere in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ausgebildet wurde, war der der Temperatur, des Intensitätsfaktors der Wärmeenergie, den Physikern geläufig. Und nachdem ein ursprünglich als nächstliegend angenommenes Erhaltungsgesetz der Wärmemenge, welches in der Hypothese des Wärmestoffes seinen Ausdruck fand, durch die Versuche von Rumford und Davy, bei welchen aus mechanischer Bethätigung Wärme erzeugt wurde, zu Falle gekommen war, sind durch Carnot<sup>1)</sup> 1824 für die Wärme wichtige Gesetze gefunden wor-

<sup>1)</sup> Réfl. sur la puissance motrice du feu, Paris 1824. — Klassiker d. exakten Wiss. No. 37. Leipzig 1892.

den, welche von den allgemeinen Eigenschaften der Intensitätsgrößen abhängig sind, d. h. Carnot hat die von der Temperatur abhängigen Wärmegesetze entdeckt, welche die Umwandlung dieser Energieart in andere beherrschen.

Durch die Unkenntnis des Begriffes der Umwandlung der Energie, welche jene Versuche von Davy und Rumford mit dem Postulat von der Erhaltung der Wärme vereinigt, ist Carnot in Bezug auf einzelne Punkte in Irrtum verfallen, da er bei seinen Rechnungen jenes Postulat annahm, trotzdem er das Gewicht der widersprechenden That-sachen nicht verkannte. Erst nach der Entwicklung der Umwandlungs-idee durch J. R. Mayer, Joule und Helmholtz konnte Clausius<sup>1)</sup> die Fehler von Carnot verbessern, und durch ihn, sowie durch W. Thomson sind dann die beiden Hauptsätze der Energetik im Gebiet der Wechsel-beziehung zwischen Wärme und mechanischer Energie als die beiden Hauptsätze der Thermodynamik formuliert worden.

2. Die beiden Hauptsätze der Energetik. Der erste Hauptsatz der Energetik ist in diesem Werke wiederholt ausgesprochen worden; ihm ist von Clausius folgende allgemeine Form gegeben worden:

Die Energie der Welt ist konstant.

An verschiedenen Stellen ist der Inhalt dieses ersten Hauptsatzes, welcher wesentlich in der Idee der äquivalenten Umwandlung der verschiedenen Energieformen ineinander besteht, erläutert worden, so dass er als genügend bekannt hier vorausgesetzt werden kann.

Der zweite Hauptsatz der Energetik ist bisher noch nicht allgemein ausgesprochen worden, wiewohl einzelne Fälle desselben, insbesondere der auf die Wärmeenergie bezügliche, schon lange bekannt, wenn auch nicht völlig sachgemäss formuliert waren. Er bezieht sich nicht auf den Wert der Energie selbst, sondern auf den der Intensitätsfaktoren der Energie und lautet:

Zwei Intensitäten, welche einzeln einer dritten gleich sind, sind einander gleich.

Will man den Satz ohne Voraussetzung des Begriffes des Intensitätsfaktors aussprechen, so kann man ihm folgende Gestalt geben:

Sind zwei Körper oder Gebilde in Bezug auf eine oder mehrere Arten der Energie einzeln mit einem dritten im Gleichgewicht, so sind sie in Bezug auf dieselben Energiearten auch untereinander im Gleichgewicht.

Unter „Gleichgewicht“ wird hierbei ein Zustand verstanden, bei

---

<sup>1)</sup> Pogg. 79, 368. 1850.

welchem jede vorhandene Energieart in Bezug auf Menge und Beschaffenheit ihren Wert unverändert beibehält<sup>1)</sup>).

Man könnte vielleicht geneigt sein, den Satz „selbstverständlich“ zu finden, da er nach Analogie des allgemeinen Satzes: „Zwei Grössen, die einer dritten gleich sind, sind einander gleich“ gebildet ist. Doch dient gerade der empirische Nachweis, dass für die Intensitäten ein solcher Satz gilt, zum Beweis dafür, dass die Intensitäten der Energie Grössen allgemeinen, d. h. von dem besonderen Objekt, an welchem sie erscheinen, unabhängigen Charakters sind.

Der Beweis dieses Satzes liegt zunächst in der Möglichkeit, Intensitätsgrössen, wie Temperatur, Kraft, Druck, elektrisches Potential u. s. w. unabhängig von der Art ihres Vorkommens zahlenmässig zu bestimmen. Wenn wir Temperaturen mittels des Thermometers, Drucke mittels des Manometers messen, und ihre Zahlenwerte angeben, so setzen wir jenen Satz stillschweigend voraus, denn wir nehmen an, dass alle Körper, welche an unseren Messinstrumenten gleiche Ablesungen ergeben, auch untereinander in Bezug auf die fragliche Grösse gleich sind, und dass wir somit eine von der besonderen Natur jener Körper unabhängige, nur von der fraglichen Energieart abhängige Grösse gemessen haben.

**3. Beweis des zweiten Hauptsatzes.** In noch umfassenderer Weise kann man sich von der Richtigkeit unseres Satzes aus der Unmöglichkeit, ein perpetuum mobile herzustellen, überzeugen.

Es wird nämlich gewöhnlich nicht beachtet, dass der Satz vom perpetuum mobile zwei Seiten hat. Einerseits, und hiervon ist gewöhnlich allein die Rede, könnte ein perpetuum mobile (welches wir erster Art nennen wollen) hervorgebracht werden, wenn man im stande wäre, Energie zu erzeugen und sie zum Betriebe irgend einer Maschine zu benutzen. Der Ausdruck dieser Unmöglichkeit ist der erste Hauptsatz der Energetik, welcher die Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie ausspricht.

Ein perpetuum mobile könnte aber andererseits auch ohne Erzeugung von Energie betrieben werden, wenn es möglich wäre, die in ungeheurer Menge vorhandene ruhende Energie zu Umwandlungen zu veranlassen. Wenn z. B. der enorme Vorrat von Wärmeenergie, welcher

---

<sup>1)</sup> Man könnte aus Gründen der Symmetrie die Existenz eines „dritten“ Hauptsatzes vermuten, welcher, nachdem der erste sich auf den Gesamtwert der Energie, der zweite auf den Intensitätsfaktor derselben bezieht, den Kapazitätsfaktor der Energie zum Gegenstande hat. Indessen habe ich für das Vorhandensein eines derartigen Satzes von allgemeinsten Beschaffenheit keinen Anhaltspunkt anfindig machen können.

im Wasser der Weltmeere vorhanden ist, in mechanische und chemische Energie verwandelt werden könnte, die im Laufe der Zeit wieder die Gestalt der Wärme annehmen, so könnte gleichfalls ein perpetuum mobile in Gang gesetzt werden. Ein solches perpetuum mobile heisse eines zweiter Art. Es ist dies nicht möglich, weil dieser Wärmeverrat von gleichförmiger Temperatur, also nicht verwandelbar ist (von den thatsächlich vorhandenen relativ unbedeutenden Temperaturdifferenzen soll hier abgesehen werden).

Nennen wir ein derartiges Gebilde ein perpetuum mobile zweiter Art, so können wir den zweiten Hauptsatz in der Gestalt aussprechen: Ein perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich.

Diese Unmöglichkeit aber ist an den oben ausgesprochenen Satz geknüpft. Denn wäre er nicht gültig, und nähme der Körper A in Berührung mit dem Wasser eine Temperatur an, welche etwas verschieden von der wäre, die der Körper B mit dem Wasser annimmt, so hätten wir einen Temperaturunterschied zwischen A und B, mittels dessen wir eine gewisse Wärmemenge in andere Energieformen verwandeln könnten, ein Vorgang, der beliebig oft wiederholt werden könnte. Damit dies nicht möglich ist, muss eben der oben ausgesprochene Satz erfüllt sein.

In vollkommen gleicher Weise verhalten sich alle anderen Energiearten. Bei der mechanischen Energie tritt dies am unmittelbarsten hervor. Wären z. B. die Drucke, welchen zwei verschiedene Manometer von einer Gasmasse erfahren, untereinander nicht gleich, so würde durch die Verbindung der Manometer miteinander eine Ausgleichung des Druckes und somit eine Bewegung resultieren, die beliebig oft wiederholt werden könnte. Ebenso würde aber auch, wenn zwei elektrische Leiter mit einem dritten verschiedenes Potential annähmen (die Bethätigung anderer, z. B. chemischer Energie soll ausgeschlossen sein), durch Berührung dieser untereinander eine unbegrenzte Energiebewegung erzielt werden können. Später werden wir sehen, dass ein solcher Satz auch für die chemische Energie gilt und auf ähnliche Weise nachgewiesen werden kann.

Diese Überlegungen zeigen noch klarer, dass die Intensitätswerte allgemeine Grössen sind (S. 473) und als Eigenschaften der Energie allein, und nicht der Objekte, an denen sie erscheinen, aufgefasst werden müssen. Hierdurch tritt der fundamentale Charakter des Energiebegriffes, der sich an Allgemeinheit dem des Raumes und der Zeit an die Seite stellt und allen übrigen in dieser Beziehung überlegen ist, besonders deutlich zu Tage.

4. Die Untersuchungen von Carnot<sup>1)</sup>). Ausgehend von Aufgaben technischer Natur, welche von der um 1824 in rapider Weise sich entwickelnden Anwendung der Dampfmaschinen ihren Ausgang nahmen, stellte Sadi Carnot sich die Frage, von welchen Grössen der Betrag der mittels solcher Maschinen zu gewinnenden Arbeit abhängig sei. Als wesentliches Moment erkannte er zunächst die Notwendigkeit, dass die Wärme von einem heisseren Körper zu einem kälteren übergehe; seine Worte sind (S. 10):

„Die Hervorbringung der bewegenden Kraft rührt in den Dampfmaschinen nicht von einem wirklichen Verbrauch des Wärmestoffs her, sondern von dem Übergang desselben von einem warmen zu einem kalten Körper, d. h. von der Wiederherstellung seines Gleichgewichts, nachdem dieses durch irgend eine Ursache, eine chemische Wirkung, wie die Verbrennung, oder eine beliebige andere, gestört worden war.“

Der Irrtum, dass kein Verbrauch von Wärme in den Maschinen stattfände, hat Carnot nicht gehindert, die wichtigen Folgen der Erkenntnis von der massgebenden Bedeutung des Temperaturunterschiedes für die Theorie der Maschinen zunächst fehlerfrei zu entwickeln. „Überall, wo ein Temperaturunterschied besteht, ist die Hervorbringung von bewegender Kraft möglich. Umgekehrt lässt sich immer, wo man diese Kraft verbrauchen kann, eine Temperaturdifferenz hervorbringen.“ (A. o. O. S. 16.)

Carnot geht nun weiter zu der Frage über, wovon der Betrag an „bewegender Kraft“ oder Arbeit abhängig sei. Dass er zunächst proportional der von höherer zu niedriger Temperatur übergehenden Wärmemenge sein muss, ist evident; ferner, dass er von dem vorhandenen Temperaturunterschied abhängen muss; es fragt sich nur, ob er ausserdem noch von der Beschaffenheit der Maschine und des in derselben verwendeten Stoffes abhängig ist.

Zur Beantwortung dieser Frage denkt sich Carnot eine Dampfmaschine von möglichst vollkommener Wirkung. Eine solche muss die Bedingung der Umkehrbarkeit erfüllen, d. h. jeder Vorgang in derselben muss auch im umgekehrten Sinne möglich sein. Sie muss zu diesem Ende mit unbegrenzt kleinen Druckunterschieden arbeiten, und alle Wärmeübergänge müssen infolge unbegrenzt kleiner Temperaturverschiedenheiten erfolgen. Die endlichen Temperaturdifferenzen in dem

<sup>1)</sup> Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824. Deutsche Ausgabe: Klassiker d. exakten Wiss. No. 37. Leipzig 1892.

arbeitenden Körper (Dampf) müssen daher nicht durch Wärmeleitung, sondern durch Kompression, resp. Dilatation hervorgebracht werden. Eine solche Maschine würde dann, wenn sie die Einheit der Wärmemenge dem wärmeren Körper A entzieht, um sie auf den kälteren B zu übertragen, gleichzeitig eine bestimmte Menge Arbeit ausgeben.

„Wären nun Mittel zur Verwertung der Wärme vorhanden, welche vorteilhafter als die von uns angewendeten sind, d. h. wäre es möglich, auf irgend eine Weise die Wärme zur Hervorbringung einer grösseren Menge bewegender Kraft zu veranlassen, als wir bei unserer ersten Reihe von Operationen erhalten haben, so würde ein Teil dieser Kraft genügen, um auf die eben angegebene Weise die Wärme vom Körper B auf A, vom Kondensator in den Heizraum zu übertragen und sich auf diese Weise in den Stand zu versetzen, eine der ersten völlig gleiche Operation zu beginnen und so fort: es wäre dies nicht nur ein perpetuum mobile, sondern eine unbeschränkte Erschaffung von bewegender Kraft ohne Verbrauch von Wärmestoff noch von irgend einem anderen Agens.“

Wir finden hier den Beweis für das Vorhandensein bestimmter numerischer Beziehungen an den Maschinen mittels der Unmöglichkeit des perpetuum mobile zum ersten Male aus dem Gebiete der Mechanik (in welchem er, offen oder versteckt, als letzte Grundlage für die Gesetze der mechanischen Potenzen stets benutzt worden ist) in das der übrigen Energieformen übertragen. Nun wird hier durch den Umstand eine Ungenauigkeit hervorgebracht, dass Carnot keinen Verbrauch von Wärme in der Maschine annimmt, und dadurch auf ein perpetuum mobile erster Art (S. 473) gelangt, während unter Berücksichtigung des Erhaltungsgesetzes der Energie der Beweis auf ein perpetuum mobile zweiter Art führt, indem die Erschaffung von Energie, die Carnot annimmt, thatsächlich nicht notwendig wäre.

Nachdem Carnot, um einige mögliche Einwände zu heben, noch eine andere Reihe von Operationen an einem Gase (den später berühmt gewordenen Carnotschen Kreisprozess) beschrieben und in gleichem Sinne, wie die obige Betrachtung verwertet, hat, spricht er sein Ergebnis folgendermassen aus (S. 38):

„Die bewegende Kraft der Wärme ist unabhängig von dem zu ihrer Hervorbringung angewendeten Mittel; ihre Menge ist einzig durch die Temperaturen der Körper bestimmt, zwischen denen in letzter Instanz der Transport der Wärme erfolgt.“

Diese Temperaturfunktion zu bestimmen, hat Carnot wohl einen

Versuch gemacht, jedoch fand er selbst, dass die ihm zu Gebote stehenden Daten die Ausführung des Versuches nicht ermöglichten.

5. **Entwicklung des Carnotschen Gesetzes.** Carnots Betrachtungen blieben lange Zeit ganz unbeachtet. Dass sie nicht vollkommen der Vergessenheit anheimfielen, ist wesentlich dem Umstande zu verdanken, dass Clapeyron<sup>1)</sup> zehn Jahre später sie in analytischer Form und erläutert durch eine zweckmässige Graphik wiedergab; aus dieser Arbeit, welche nach neun Jahren in deutscher Übersetzung in Poggendorffs Annalen abgedruckt wurde, haben die Forscher, denen wir die Weiterentwicklung von Carnots Ideen verdanken, W. Thomson und Clausius, ihre Kenntnis derselben geschöpft<sup>2)</sup>. Während Thomson zwar aus den inzwischen genauer bekannt gewordenen Konstanten des Wasserdampfes mittels des Carnotschen Satzes eine thermodynamische Skala der Temperatur zu ermitteln sich bemühte, deren Intervalle gleichen Werten der aus Wärme zu erhaltenden Arbeit entsprachen, vor der Anwendung des inzwischen aufgestellten ersten Hauptsatzes der Energetik auf dieses Gebiet aber noch zurückscheute<sup>3)</sup>, nahm Clausius in einer grundlegenden Arbeit<sup>4)</sup> den Neubau der Thermodynamik auf Grundlage dieses Prinzips vor, verbesserte mittels desselben die Betrachtungen von Carnot und stellte, indem er die Carnotsche Temperaturfunktion als identisch mit der am Gasthermometer gemessenen „absoluten“ Temperatur erkannte, seinen zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf, welchen er analytisch in die Form fasste, dass bei allen Kreisprozessen die Beziehung

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

bestehen müsse, wo  $dQ$  die dem Gebilde zugeführte Wärme und  $T$  die absolute Temperatur ist, bei welcher die Zuführung erfolgt. Die Ableitung dieser Formel wird weiter unten mitgeteilt werden.

Das Prinzip, welches dieser Beziehung zu Grunde liegt, ist von Clausius verschiedenartig formuliert worden; die letzte und kürzeste Form, die er demselben gegeben hat, lautet:

Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren Körper in einen wärmeren übergehen.

Der Satz von W. Thomson dagegen lautet<sup>5)</sup>:

<sup>1)</sup> Journ. de l'école polytechnique 14, 170. 1834. Deutsch Pogg. 59, 446. 1843.

<sup>2)</sup> Beide Forscher teilen in ihren ersten Veröffentlichungen mit, dass ihnen die Originalarbeit von Carnot unzugänglich war.

<sup>3)</sup> Trans. Roy. Soc. Edinb. 16, 541. 1849.

<sup>4)</sup> Pogg. 79, 368. 500. 1860, ib. 93, 481. 1854. <sup>5)</sup> Phil. Mag. (4) 4, 13. 1852.

Es ist unmöglich, mittels unbelebter materieller Hilfsmittel mechanische Wirkung aus einer gegebenen Menge Materie durch Abkühlung derselben unter die Temperatur des kältesten der umgebenden Objekte zu erlangen.

Beide Sätze drücken denselben Gedanken aus, welchen man am kürzesten in die Worte fassen kann:

Ein thermodynamisches perpetuum mobile zweiter Art  
ist unmöglich,

wobei unter einem perpetuum mobile zweiter Art eine Maschine verstanden wird, in welcher zwar keine Schaffung oder Vernichtung der Energie, wohl aber eine immerwährende Störung ihres Gleichgewichts freiwillig, d. h. ohne Bethätigung anderer Energie, erfolgt.

Die Verbesserung dieser Sätze gegen die Auffassung von Carnot liegt darin, dass sie für die thermischen Erscheinungen auch die Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art aussprechen, während Carnot unter der Annahme, dass die Wärmemenge unverändert bleibt, durch seine Betrachtung auf ein perpetuum mobile erster Art, eine Maschine, welche „bewegende Kraft“ aus nichts schafft, gelangt war. Die Verbesserung, welche in der letzten Formulierung dieser allgemeinen aller Erfahrungsthatfachen gegen die Sätze von Clausius und Thomson liegt, besteht in der Ausdehnung des Ausspruches auf alle Energieformen. Thatsächlich ist von dieser Verallgemeinerung gelegentlich schon Gebrauch gemacht worden, und die vielgebrauchten Beweise mittels der Unmöglichkeit des perpetuum mobile führen meist auf ein solches zweiter, nicht erster Art; an einem allgemeinen Ausspruch des Satzes hat es aber, soviel mir bekannt, bisher gefehlt.

6. Der verbesserte Carnotsche Beweis. Die auf S. 475 mitgeteilte Überlegung, durch welche Carnot erkannte, dass der Anteil der in Arbeit umwandelbaren Wärme nur durch die Temperaturen bestimmt sein kann, zwischen welchen der Wärmeübergang (ohne welchen überhaupt keine Umwandlung möglich ist) erfolgt, gestaltet sich nun nach Clausius folgendermassen.

Wir denken uns einen Stoff, etwa ein Gas, eine Reihe von Veränderungen erfahren, die so beschaffen sind, dass der Stoff schliesslich wieder seinen Anfangszustand erreicht oder einen Kreislauf durchmacht. Wenn man diese Änderungen so einrichtet, dass der Stoff bei hoher Temperatur und starkem Druck sich ausdehnt, und bei niedriger Temperatur und geringerem Druck wieder zusammengedrückt wird, so wird nach Vollendung des Kreislaufes eine gewisse Wärmemenge  $Q$  in Arbeit verwandelt, und eine andere Wärmemenge  $Q_2$  vom wärmeren



Körper in den kälteren übergegangen sein. Ist ferner bei allen Veränderungen des Körpers die Bedingung festgehalten worden, dass dieselben auch im entgegengesetzten Sinne ausführbar sind<sup>1)</sup>, so kann man den Körper dieselben Änderungen in umgekehrter Weise erleiden lassen, und das Resultat wird sein, dass die Wärmemenge  $Q$  aus Arbeit entsteht und gleichzeitig die Wärmemenge  $Q_2$  von niederer zu höherer Temperatur übergeht<sup>2)</sup>.

Mit einem zweiten Körper werde nun zwischen denselben Temperaturen ein Kreislauf vorgenommen, durch welchen wieder die Wärmemenge  $Q$  in Arbeit verwandelt wird.

Die gleichzeitig von höherer zu niederer Temperatur übergehende Wärmemenge  $Q'_2$  sei von  $Q_2$  verschieden, und zwar sei  $Q'_2 > Q_2$ . Auch dieser Kreislauf sei umkehrbar.

Es soll nun der erste Körper den Kreislauf im direkten Sinne ausführen, wobei die Wärmemenge  $Q$  sich in Arbeit verwandelt, und  $Q_2$  auf niedrigere Temperatur übergeht. Die der Wärmemenge  $Q$  entsprechende Arbeit werde dann verwendet, um den umgekehrten Kreislauf mit dem zweiten Körper auszuführen, dessen Ergebnis die Umwandlung der Arbeit in Wärme  $Q$  und die Überführung der Wärmemenge  $Q'_2$  auf die höhere Temperatur ist. Das Gesamtergebnis ist folgendes. Die Wärmemenge  $Q$  ist zuerst in Arbeit, und diese Arbeit ist wieder in die Wärmemenge  $Q$  verwandelt worden, so dass schliesslich keine Veränderung nachblieb. Ferner ist aber die Wärmemenge  $Q_2$  von der höheren zur niederen, und  $Q'_2$  von der niederen zur höheren Temperatur übergegangen, und da nach der Annahme  $Q'_2 > Q_2$  ist, so ist das Endresultat ein Übergang der positiven Wärmemenge  $Q'_2 - Q_2$  von der niederen zur höheren Temperatur, ohne dass irgend eine andere Veränderung stattgefunden hat. Dies wäre ein Übergang „von selbst“, der dem Grundsatz von Clausius widerspricht.

Ist  $Q'_2 < Q_2$ , so braucht man nur den zweiten Körper den direkten und den ersten den umgekehrten Kreislauf durchmachen zu lassen, um wiederum einen unkompensierten Wärmeübergang von unten nach oben zu erhalten, der nach dem Grundsatz nicht stattfinden kann. Ist also

<sup>1)</sup> Dazu ist erforderlich, dass die Wärmeübergänge infolge unbegrenzt kleiner Temperaturunterschiede, und die Volumänderungen infolge unbegrenzt kleiner Druckunterschiede erfolgen.

<sup>2)</sup> Dem Anfänger erscheint dies leicht als ein Widerspruch gegen den Grundsatz von Clausius. Doch geht hier die Wärme nicht „von selbst“ auf höhere Temperatur, sondern der Übergang ist durch die gleichzeitige Verwandlung von Arbeit in Wärme bedingt.

weder  $Q'_2 > Q_2$ , noch  $Q'_2 < Q_2$ , so muss notwendig  $Q'_2 = Q_2$  sein, d. h. das Verhältnis der in Arbeit umwandelbaren zur übergehenden Wärme ist von der Natur des Stoffes unabhängig.

Das Verhältnis von umwandelbarer Wärme zur übergehenden ist nur von den Temperaturen abhängig, zwischen denen die Vorgänge sich abspielen. Es wird daher genügen, wenn man für einen bestimmten Stoff dies Verhältnis ermittelt, da nach dem eben bewiesenen Satze es für alle Stoffe gleich ist.

Zu dieser Rechnung eignen sich am besten die Gase. Wir führen ein Koordinatensystem ein, dessen Abscissen Volume und dessen Ordinate Drucke sind. Ein bestimmter Punkt 1 in der Ebene (Fig. 17)

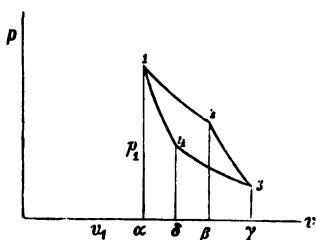


Fig. 17.

wird dann einen bestimmten Zustand des Gases darstellen, in welchem es den Druck,  $p_1$  ausübt und das Volum  $v_1$  einnimmt. Ändert sich dieser Zustand, indem z. B. der Druck abnimmt, und das Volum wächst, so wird der Punkt irgend eine Linie 1, 2 beschreiben. Die Fläche 1, 2,  $\alpha \beta$  stellt dann die Arbeit vor, welche das Gas bei der Ausdehnung geleistet hat, denn ihr

Inhalt hat den Wert  $\int_1^2 p_1 dv$ , welcher der Arbeit gleich ist (vgl. I, 234).

Die Kurve 1, 2 ist bestimmt, wenn die Bedingungen festgesetzt werden, unter welchen die Ausdehnung erfolgt. Soll diese bei konstanter Temperatur stattfinden, so gilt für Gase das Boylesche Gesetz  $p v = \text{konst.}$ , und die Kurve ist eine gleichseitige Hyperbel. Soll dagegen der Vorgang adiabatisch erfolgen (vgl. I, 236), so dass keine Wärme ein- oder austritt, so gilt die Gleichung von Poisson  $p v^k = \text{konst.}$ ; die entsprechende Kurve ist einer gleichseitigen Hyperbel ähnlich, fällt aber steiler zur Abscissenaxe ab.

Wir gehen nun vom Zustande 1 der Gasmasse aus, deren absolute Temperatur  $T_1$  sei, und lassen das Volum bis 2 wachsen. Dabei leistet das Gas Arbeit, und es würde sich abkühlen. Wir denken uns aber die verbrauchte Wärme stets ersetzt, dass die Temperatur konstant bleibt. Dann gilt die Beziehung  $p v = R T$ , und die verbrauchte Wärmemenge sei  $Q_1$ . Von 2 bis 3 lassen wir die Ausdehnung sich adiabatisch fortsetzen. Die zur Arbeit erforderliche Wärmemenge wird jetzt dem Gase selbst entzogen, wodurch seine Temperatur auf  $T_2$  sinken soll nach der Gleichung (I, 237)  $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1}$ . Von 3 bis 4 drücken wir

das Gas zusammen. Dadurch würde seine Temperatur zunehmen; wir entfernen aber die entstandene Wärme  $Q_2$ , so dass die Volumänderung bei der konstanten Temperatur  $T_2$  erfolgt. Den Punkt 4 wählen wir so, dass, wenn das Gas adiabatisch zusammengedrückt wird, seine Temperatur wieder auf  $T_1$  steigt, und auch Druck und Volum den Anfangswert haben; dadurch ist der Kreislauf vollendet.

Während der beiden ersten Operationen ist eine Arbeit gewonnen worden, welche durch die Fläche  $\alpha$  1, 2, 3  $\gamma$  dargestellt wird; für die beiden letzten ist eine Arbeit gleich  $\alpha$  1, 4, 3  $\gamma$  verbraucht worden; das Resultat ist ein Arbeitsgewinn gleich 1, 2, 3, 4. Ferner ist die Wärmemenge  $Q_1$  bei  $T_1$  aufgenommen und die kleinere Wärmemenge  $Q_2$  bei  $T_2$  abgegeben worden; der verbrauchten Wärme  $Q = Q_1 - Q_2$  ist die gewonnene Arbeit gleich, und dabei ist die Wärmemenge  $Q_2$  von  $T_1$  auf  $T_2$  übergegangen.

Zur Berechnung der Wärmemengen  $Q_1$  und  $Q_2$  erinnern wir uns der Gleichung  $dQ = C_v dT + p dv$  (I, 235), wo  $dQ$  die zugeführte Wärme,  $C_v$  die spezifische Wärme bei konstantem Volum ist. Aus  $p v = RT$  folgt  $p = \frac{RT}{v}$ , und die Gleichung wird

$$dQ = C_v dT + RT \frac{dv}{v}.$$

Soll, wie im vorliegenden Falle, die Temperatur sich nicht ändern, so ist  $dT = 0$  zu setzen, und die Gleichung giebt über den Weg 1, 2 integriert

$$Q_1 = RT_1 \log \frac{v_1}{v_2}.$$

Ebenso haben wir für die Zustandsänderung 4, 3

$$Q_2 = RT_2 \log \frac{v_4}{v_3}$$

und durch Division

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \log \frac{v_1}{v_2}}{T_2 \log \frac{v_4}{v_3}}.$$

Für die Änderung 2, 3 gilt, da sie adiabatisch erfolgt (I, 237),  $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{k-1}$  und für die Änderung 4, 1 ebenso  $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}$ . Daraus folgt aber  $\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}$  oder  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}$  oder auch  $\log \frac{v_1}{v_2} = \log \frac{v_4}{v_3}$ .

Setzt man dies in die vorletzte Gleichung, so erhält man

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Diese wichtige Gleichung drückt die Beziehung aus, dass die aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen sich verhalten, wie die absoluten Temperaturen. Für die in Arbeit verwandelbare Wärme  $Q = Q_1 - Q_2$  erhält man

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \text{ und } \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$Q = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Die in Arbeit verwandelbare Wärmemenge ist um so grösser, je grösser der Temperaturunterschied  $T_1 - T_2$ , und je niedriger die Schluss-temperatur ist. Für  $T_2 = 0$  wird  $Q_2 = 0$  und  $Q = Q_1$ , d. h. beim absoluten Nullpunkt liesse sich alle Wärme in Arbeit verwandeln. Ausserdem ist  $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$  stets kleiner als eins.

Besonders häufig kann man von dem Satze Gebrauch machen, indem man die Differenz  $T_1 - T_2$  sehr klein, gleich  $dT$  setzt; dann wird die umgewandelte Wärmemenge gleichfalls sehr klein, gleich  $dQ$ , und wir haben, wenn  $T$  die Temperatur und  $Q$  die gesamte übergehende Wärmemenge sind,

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T},$$

oder es ist die bei einem Kreislauf zwischen sehr naheliegenden Temperaturen umwandelbare Wärmemenge

$$dQ = Q \frac{dT}{T}.$$

Die Entwicklung gilt, wie nochmals erinnert werden mag, nur für umkehrbare Kreisprozesse; für nicht umkehrbare kann, da die Wärme freiwillig nur vom wärmeren zum kälteren Körper geht, der in Arbeit verwandelbare Anteil nur kleiner sein, als ihn die obige Rechnung giebt.

**7. Die Entropie.** Zum Zwecke weiterer Betrachtungen sollen die Wärmemengen, welche in den Körper aus- und eintreten, nicht mehr als absolute Grössen behandelt, sondern aufgenommene Wärme als positiv, abgegebene als negativ in Rechnung gebracht werden. Da-

durch wird aus  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ , indem  $Q_2$  das Minuszeichen erhält:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Die Gleichung bezieht sich zunächst auf den Kreisprozess von Carnot, welcher aus zwei bei konstanter Temperatur verlaufenden oder isothermischen und zwei ohne Wärmeaustritt verlaufenden oder adiabatischen Vorgängen besteht. Zunächst ist nun ersichtlich, dass man mehrere Kreisprozesse zu einem vereinigen kann, indem man beispielsweise (Fig. 18) statt der beiden Vorgänge 1, 2, 3, 4 und 5, 6, 7, 4 den Vorgang 1, 2, 5, 6, 7, 4 stattfinden lässt; das Ergebnis ist genau dasselbe. Die entsprechende Gleichung wird heissen

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = \dots = 0$$

oder

$$\sum \frac{Q}{T} = 0,$$

wo die Summe  $\Sigma$  so viel Glieder hat, als verschiedene Temperaturen auftreten. Dann aber kann man jeden beliebigen Kreisprozess durch eine Summe von adiabatischen und isothermischen Vorgängen in beliebiger Annäherung ersetzen, indem statt der entsprechenden Kurve eine gebrochene Linie, die aus lauter isothermischen und adiabatischen Elementen besteht (Fig. 19), in Betracht zieht. Das Summenzeichen geht dabei in das Integralzeichen über, und es gilt daher für jeden umkehrbaren Kreisprozess

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Diese Gleichung ist der analytische Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Derselbe besagt, dass die Umwandlung von Wärme in Arbeit durch einen umkehrbaren Kreisprozess in der Art stattfindet, dass alle aus- und eingetretenen Wärmemengen, jede dividiert durch die entsprechende Temperatur, die Gesamtsumme Null ergeben. Bleibt die Temperatur konstant, so ist  $\int dQ = 0$ , d. h. es

wird ebensoviel Wärme aufgenommen, wie abgegeben, und bei konstanter Temperatur kann keine Wärme in Arbeit verwandelt werden. Dies ist aber der Satz, von welchem wir ausgingen.

Da der Ausdruck  $\int \frac{dQ}{T}$  jedesmal gleich Null wird, wenn der Körper umkehrbar auf seinen Anfangszustand zurückkehrt, so muss die Funktion  $\frac{dQ}{T}$  das vollständige Differential einer Grösse sein, die wie die Energie nur von dem Zustande des Körpers, nicht aber von der Art, wie er in diesen Zustand gelangt ist, abhängt. Clausius hat diese Grösse Entropie genannt. Wird die Entropie mit  $s$  bezeichnet, so gilt  $\frac{dQ}{T} = ds$  und als neuer Ausdruck für den zweiten Hauptsatz

$$dQ = Tds.$$

Wenn  $dQ=0$  wird, so ist auch  $ds=0$ , d. h. wenn einem Körper bei umkehrbaren Zustandsänderungen Wärme weder zu-, noch abgeführt wird, so bleibt seine Entropie konstant. Daher hat man die adiabatischen Vorgänge auch isentropische genannt.

**8. Die Thermodynamik vom Standpunkte der allgemeinen Energetik.** Nachdem in den vorstehenden Paragraphen die Erörterungen über die gegenseitige Umwandlung von Wärme und mechanischer Energie in der durch Carnot, Clapeyron und Clausius angegebenen, gegenwärtig gebräuchlichen Form dargelegt worden sind, ist es von Interesse, die Gesetze der allgemeinen Energetik auf diesen besonderen Fall anzuwenden. Wenn auch die Ergebnisse keine anderen sein können, als die eben erhaltenen, da diese sich allseitig als richtig bewährt haben, so wird es doch für die vollständige Beherrschung dieser schwierigen Materie von Belang sein, von anderen Ausgangspunkten aus und auf anderem Wege sie wiederzufinden, und somit einen vollständigeren Einblick in ihre Beschaffenheit und Bedeutung zu gewinnen.

Die erste Frage, welche wir zu stellen und zu beantworten haben, ist die nach den Faktoren der Wärmeenergie.

Als Intensitätsfaktor der Wärme lässt sich alsbald die Temperatur erkennen, denn ihr kommt in ausgeprägteste Weise die Eigenschaft zu, dass von ihrem Wert der Ruhe- oder Bewegungszustand der Wärmeenergie abhängig ist. In der That haben wir für die Gleichheit der Temperatur in zwei Körpern keinen anderen Nachweis, als dass zwischen ihnen keine Wärme übergeht, und ebenso schreiben wir, wenn ein Übergang erfolgt, aus diesem Grunde dem Körper die höhere Tem-

peratur zu, welcher Wärme verliert, und dem die Wärme empfangenden die niedrigere Temperatur. Auch ist uns der allgemeine Charakter der „Temperatur“ genannten Eigenschaft völlig geläufig; die Temperaturmessungen mittels des Thermometers beruhen durchaus auf dem Satze: wenn zwei Temperaturen einzeln einer dritten (der des Thermometers) gleich sind, so sind sie einander gleich.

Der Kapazitätsfaktor der Wärmeenergie hat sich lange Zeit der Entdeckung entzogen; wir werden sehen, dass er je nach Umständen durch die Entropie oder Wärmekapazität dargestellt wird.

Um diese Beziehung möglichst gut zu überschauen, wird es zweckmässig sein, die Zerlegung der Energie in ihre Faktoren und deren Bestimmung etwas eingehender zu betrachten, als es früher (S. 16) geschehen war.

**9. Allgemeines über Energiefaktoren.** In den früheren Darlegungen ist die Zerlegbarkeit jeder Energie in zwei Faktoren als Thatsache behandelt worden. Man ist indessen berechtigt, die Frage nach der Ursache dieser allgemeinen Erscheinung aufzuwerfen, und in der That lässt sich eine solche Frage auch beantworten.

Alle Energie derselben Art ist erfahrungsmässig nicht gleich, indem zwei Energiegebiete, welche dieselbe Energie (z. B. Wärme) enthalten, sich im allgemeinen nicht unbeeinflusst lassen. Vielmehr wird sich meist in einem der Gebiete die Menge der Energie vermindern und im anderen um ebensoviel vermehren, und nur in einem ganz bestimmten Falle wird ein solcher Vorgang ausbleiben. Wir werden somit der Energie einen Zustand oder eine Eigenschaft zuschreiben können, welche ihre Fähigkeit zu solchen Übergängen bezeichnet, und zwar soll die Übereinkunft getroffen werden, dass dieser Eigenschaft gleiche Werte in Gebieten beigelegt werden, welche sich gegenseitig nicht beeinflussen; in Gebieten, zwischen welchen ein Übergang erfolgt, soll der Eigenschaft der höhere Wert in dem Gebiet zugeschrieben werden, welches Energie verliert, und umgekehrt. Diese Eigenschaft kann verschiedene Grade haben, indem unter sonst gleichen Umständen durch solche Übergänge mehr oder weniger Energie übertragen wird.

Nennen wir die fragliche Eigenschaft die Intensität der Energie, so wird die Intensität eine Grösse sein, welche jeder individuell gegebenen Energie zukommt. Man wird eine Anzahl von gegebenen Energiegebieten (gleicher Art) in eine Reihe ordnen können, in welcher jedem folgenden Gliede eine höhere Intensität zukommt als dem vorigen, und so eine Stufenleiter der Intensitäten aufstellen können. Die Ab-

stände dieser Reihe sind zunächst zufällig und willkürlich. Wir bestimmen sie nun so, dass gleichen Zu- oder Abnahmen der Energie in dem gegebenen Gebilde gleiche Zu- und Abnahmen der Intensität entsprechen sollen. Alsdann wird, wenn  $E$  die in einem Gebilde vorhandene Energie ist, und wir die Intensität gleichzeitig mit der Energie zu zählen beginnen, also der Energie Null die Intensität Null zuordnen, die Intensität  $i$  der Energie  $E$  einfach proportional zu setzen sein. Wir haben also

$$E = ci,$$

wo  $c$  der Proportionalitätsfaktor ist.

Der Faktor  $c$  misst die Energiemenge, welche bei gegebener Intensität Eins in dem Gebilde vorhanden ist, oder behufs der Einheit der Intensitätsänderung dem Gebilde zugeführt werden muss, und soll deshalb der Kapazitätsfaktor genannt werden. Er ist im allgemeinen als unabhängig von  $i$  zu betrachten, und nur bei ganz bestimmten Gebilden besteht eine Beziehung zwischen beiden, derart, dass die eine Grösse nicht geändert werden kann, ohne dass die andere gleichfalls eine davon abhängige Änderung erfährt.

**10. Definition der Energiefaktoren.** Führen wir die Zerlegung der Energie in ihre Faktoren, und die Definition derselben etwas eingehender durch, so haben wir folgendes. Die Energie ist allgemein als Produkt ihrer beiden Faktoren, der Intensität  $i$  und der Kapazität  $c$ , darzustellen. Aus der Gleichung

$$E = ci,$$

in welcher im allgemeinen die absoluten Beträge von  $c$  und  $i$  unbekannt sind, folgt

$$dE = cdi + idc,$$

und die Koeffizienten  $c$  und  $i$  erhalten die Definition

$$\frac{dE}{di} = c, \text{ wenn } dc = 0, \text{ also } c \text{ konstant ist,}$$

$$\frac{dE}{dc} = i, \text{ wenn } di = 0, \text{ also } i \text{ konstant ist.}$$

Graphisch stellt sich die Sache folgendermassen dar. Sind  $c$  und  $i$  rechtwinklige Koordinaten, so ist für die Lage 1 des Punktes, welcher den Zustand des Körpers in Bezug auf die Werte der Intensität und Kapazität  $c$  darstellt, die Energie des Körpers gleich dem Flächeninhalt des Rechtecks  $O1lc$ . Nimmt die Energie um einen sehr kleinen Betrag zu, so dass der Punkt in die Lage 2 gelangt, so ist die Zunahme der



Energie, d. h. des aus den nunmehrigen Koordinaten gebildeten Rechtecks gleich  $idc + cdi + dcdi$ ; hiervon können wir den letzten Wert vernachlässigen, da er unendlich klein von zweiter Ordnung gegenüber den unendlich kleinen erster Ordnung  $idc$  und  $cdi$  ist.

Zur direkten Bestimmung des Zahlenwertes der beiden Faktoren giebt es daher im allgemeinen je zwei Gleichungen, von denen eine den ganzen Wert, die andere ein Differential giebt, nämlich

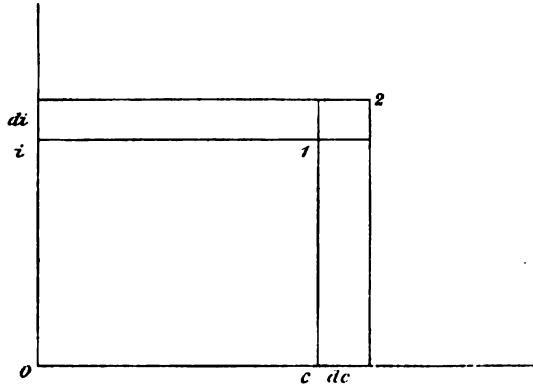


Fig. 20.

$$c = \frac{dE}{di}, \text{ wenn } c \text{ konstant ist} \quad (1)$$

$$dc = \frac{dE}{i}, \text{ wenn } i \text{ konstant ist} \quad (2)$$

$$i = \frac{dE}{dc}, \text{ wenn } i \text{ konstant ist} \quad (3)$$

$$di = \frac{dE}{c}, \text{ wenn } c \text{ konstant ist.} \quad (4)$$

Welche von den Gleichungen anwendbar ist, hängt von der Art der Energie und den Bedingungen des Gebildes ab. Da die Änderung der Energie  $dE$  vollkommen willkürlich ist, so müssen  $i$  und  $c$  als unabhängig voneinander angesehen werden. Eine Beziehung zwischen beiden ist erst gegeben, wenn für  $dE$  ein bestimmter Wert vorgeschrieben wird. Zuweilen wird auch zwischen  $i$  und  $c$  eine bestimmte Beziehung willkürlich vorgeschrieben; alsdann ist auch der Wert von  $dE$  mit bestimmt.

Die Gleichungen (1) bis (4) lassen sich keineswegs immer experimentell verwirklichen; vielmehr sind die verschiedenen Arten der Energie durch die Beschaffenheit der erfahrungsmässig zugänglichen Grössen charakterisiert. Gelingt es, die Gleichung (1) oder die identische Gleichung (4) experimentell zu realisieren, so hat man ein Mittel, die Kapazität  $c$  absolut zu bestimmen, während man von der Intensität nur die Änderung erfährt. Gelingt es dagegen (2) oder (3) zu realisieren, so kann man die Intensität absolut bestimmen, während von der Kapazität aus diesen Gleichungen nur die Änderungen zugänglich sind.

Betrachten wir z. B. die Bewegungsenergie, so haben wir

$$dE_1 = \frac{1}{2} v^2 dm \quad (v \text{ konstant, } m \text{ veränderlich})$$

$$dE_2 = \frac{1}{2} m d(v^2) \quad (m \text{ konstant, } v \text{ veränderlich}).$$

Experimentell ist die erste Gleichung nicht ausführbar, weil es nicht möglich ist, die Masse eines bewegten Körpers durch Zufuhr von Energie zu ändern; es ist daher auch nicht möglich, den Absolutwert der Geschwindigkeit eines bewegten Körpers zu erfahren. Wohl aber können wir experimentell durch Zu- oder Abfuhr von Energie seine Geschwindigkeit ändern und erfahren den Absolutwert seiner Masse, wenn wir die Änderung der Energie und der Geschwindigkeit ermitteln; sind die Masse und die Energieänderung gegeben, so erfahren wir nicht die Geschwindigkeit, sondern nur deren Änderung.

Sei ferner eine Distanzenergie von der Beschaffenheit der Schwere bei geringen Höhenänderungen gegeben, wo wir die Schwerkraft als konstant betrachten können. Wir haben die möglichen Gleichungen

$$dE_1 = h df \quad (h \text{ konstant, } f \text{ veränderlich})$$

$$dE_2 = f dh \quad (f \text{ konstant, } h \text{ veränderlich}).$$

Von diesen Gleichungen können wir nur die zweite realisieren, da wir kein Mittel haben, durch Energiezufuhr die Schwerkraft zu ändern. Infolgedessen können wir aus Messungen der Energie und des Höhenunterschiedes zwar den absoluten Betrag der Kraft  $f$  ermitteln, nicht aber aus dieser und der Energie die absolute Höhe  $h$ , sondern nur die Höhenänderung  $dh$ .

**11. Experimentelle Bestimmung der Energiefaktoren.** Von den beiden Faktoren der Energie ist die Intensitätsgrösse an den oben dargelegten Kennzeichen meist am leichtesten zu ermitteln. Auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Energetik in der S. 472 gegebenen Form kann man dann einen Intensitätszeiger konstruieren, indem man ein Gebilde aufsucht oder herstellt, an welchem der verschiedene Gehalt an der fraglichen Energieart mit einer leicht erkennbaren (meist räumlichen) Erscheinung so verknüpft ist, dass bei gleichem Gehalt an Energie die Erscheinung stets dieselbe ist. Ein Beispiel dafür bietet das Quecksilberthermometer, wo jede Stellung des Fadens einem bestimmten Wärmeinhalt des Instrumentes entspricht. Dadurch hat man ein Mittel, die Gleichheit oder Verschiedenheit der Intensität, und im letzteren Falle den Sinn und die Reihenfolge der Verschiedenheiten zu erkennen.

Hat man einen solchen Intensitätszeiger hergestellt, so kann man mittels desselben an die Bestimmung von Kapazitätsgrössen gehen. Der Weg dazu ist im allgemeinen folgender. Man stellt sich zwei Energie-

vorräte her, welche von verschiedener Intensität  $i_1$  und  $i_2$  sind, und lässt zwischen ihnen gemessene Energiemengen übergehen; meist ist die Messung dieser Mengen in Gestalt von Wärme ausführbar. Dann werden irgend welche Begleiterscheinungen bei diesen Übergängen zu beobachten, resp. aufzusuchen sein. Findet man eine, deren Mass oder Betrag der übergegangenen Energiemenge proportional ist, dann ist sie der gesuchten Kapazitätsgrösse proportional, denn da in der Gleichung

$$dE = c di$$

die Intensitätsdifferenz  $di$  als konstant vorausgesetzt ist, so sind  $dE$  und  $c$  proportional.

Eine solche Erscheinung ist demnach das Mass der Kapazitätsgrösse.

Findet die Proportionalität zwischen dieser Erscheinung und der Energiemenge nicht statt, so ist diejenige Funktion der Erscheinung zu suchen, welche den übergegangenen Energiemengen proportional ist, und diese Funktion ist dann das Mass des Kapazitätsfaktors.

Ist nun das Mass der Kapazitätswerte gefunden, dann ist die Skala der Intensitäten leicht zu ermitteln, indem man von der Gleichung  $dE = c di$  Gebrauch macht und die Stufen der Intensität  $di$  so bestimmt, dass sie bei konstanter Kapazität gleichen Änderungen der Energie entsprechen. Ist es nicht möglich, die Intensitäten willkürlich und stetig zu ändern, so benutzt man die Formel  $dE = idc$  für konstante Intensität, indem man durch Messung der Energie, welche einer bestimmten Änderung der Kapazität entspricht, den Absolutwert der Intensität bestimmt.

Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn einer der Faktoren nur Raum- und Zeitgrössen enthält, indem diese der unmittelbaren Messung zugänglich sind. Hierher gehören alle mechanischen Energien. Doch ist es im allgemeinen nicht zulässig, die fraglichen Grössen ohne weitere Untersuchung als gleich den gleichnamigen energetischen Grössen zu betrachten. So ist beispielsweise das Volum  $v$  der Gase streng genommen nicht gleich dem Kapazitätsfaktor ihrer Volumenergie, sondern letzterer wird durch den Wert  $v - b$  dargestellt, wo  $b$  das Covolum der Formel von van der Waals (I, 221) ist.

Ob man nun, wenn der äquidistante Massstab beider Faktoren gefunden ist, im stande ist, auch den Anfangspunkt dieser Skalen festzustellen, hängt davon ab, welche von den Gleichungen (1) bis (4) auf S. 487 man experimentell realisieren kann. Gelingt es, den Absolutwert von  $c$  oder  $i$  zu ermitteln, so hat man auch den Anfangspunkt ihres Massstabes; anderenfalls muss man sich mit der Kenntnis gleicher Intervalle begnügen.

Die Intervallengrösse beider Massstäbe ist nur im Falle der mechanischen Energien eindeutig durch die Einheiten von Zeit, Länge und Energie bestimmt, weil dort stets einer der Faktoren eine reine Funktion von Raum und Zeit ist. In allen Fällen nicht mechanischer Energie ist die Intervallengrösse eines Faktors willkürlich; ist sie gewählt, so ergibt sich aus ihr und der absoluten Einheit der Energie die Einheit für den Massstab des anderen Faktors. Welchen von beiden Faktoren man festlegt, hängt von experimentellen Verhältnissen ab.

12. Anwendung auf die Wärme. Von der Wärme kennen wir, wie erwähnt, den Intensitätsfaktor, die Temperatur, gut. Der Kapazitätsfaktor hat zwei Namen erhalten: wo er als ganzer Wert auftritt ( $c$  konstant), heisst er Wärmekapazität, wo er als Differential auftritt ( $i$  konstant), Entropie. Die erstere entspricht somit der Gleichung

$$\frac{dE}{dT} = s \text{ (} T \text{ veränderlich, } s \text{ konstant),}$$

die zweite der Gleichung

$$\frac{dE}{dT} = T, \text{ oder } dE = T ds \text{ (} T \text{ konstant, } s \text{ veränderlich).}$$

Beide Gleichungen erscheinen experimentell realisierbar. Erstere, indem wir einem Körper Wärme zuführen und dabei die Bildung anderer Energiearten vermeiden oder berücksichtigen. Nehmen wir an, dies sei ausführbar, so ist  $s$  das Verhältnis zwischen zugeführter Wärme und erzeugter Temperaturänderung. Wir erfahren aus diesem Verhältnis den Absolutwert von  $s$ , dagegen von  $T$  nur die Änderung.

Umgekehrt können wir Vorgänge experimentell sehr leicht herstellen, bei welchen Wärmemengen in ein Gebilde treten, und es verlassen, während seine Temperatur unverändert bleibt. Beispiele dafür sind die Vorgänge der Schmelzung und Verdampfung, nebst ihren Umkehrungen, der Erstarrung und Verflüssigung. Hierher gehören auch zahlreiche chemische Umwandlungen, welche bei konstanter Temperatur durch Änderung der äusseren Bedingungen hervorgebracht werden können. Solchen Vorgängen entspricht die Formel

$$\frac{dE}{ds} = T \text{ (} T \text{ konstant, } s \text{ veränderlich).}$$

Die Formel lässt unmittelbar erkennen, dass es möglich ist, den Absolutwert von  $T$  zu ermitteln, wenn  $dE$ , die zugeführte Wärme, und  $ds$ , die hervorgebrachte Entropieänderung, der Messung zugänglich sind.

Nun besteht zwar im allgemeinen das uns zugängliche Mittel,  $s$  oder  $ds$  zu messen, in der Messung der zugehörigen Werte von  $dE$  und

$dT$ , resp.  $T$ , doch giebt es einige Fälle, in denen sich  $ds$  unmittelbar bestimmen lässt.

Der bequemste Fall ist der eines vollkommenen Gases. Um mittels desselben den Absolutwert der Temperatur zu bestimmen, erinnern wir uns, dass bei einem vollkommenen Gase die spezifische Wärme, bezogen auf die durch das Gasthermometer gemessenen Temperaturgrade, konstant ist (I, 235), dass somit für jeden Grad der Gasthermometerskala gleiche Wärmemengen dem Gase zu- oder abgeführt werden müssen. Wir haben also in der Erwärmung eines vollkommenen Gases (bei konstantem Volum) den Fall

$$\frac{dE}{dT} = s \quad (T \text{ veränderlich, } s \text{ konstant})$$

realisiert, und wissen, dass die am Gasthermometer gemessenen Temperaturintervalle  $t$  mit den Intervallen der energetisch absolut gemessenen Temperatur  $T$  gleiches Mass haben; es ist mit anderen Worten

$$dt = dT$$

oder integriert

$$t + k = T,$$

wo  $k$  die Integrationskonstante ist. Dabei ist angenommen, dass die Zählung am Gasthermometer vom Eispunkt beginnt. Es handelt sich zur Bestimmung der absoluten energetischen Temperatur  $T$  somit nur noch um die Ermittlung der Konstanten  $k$ .

Zu diesem Zweck machen wir von der Erfahrung Gebrauch, dass die gesamte Energie eines vollkommenen Gases sich nicht ändert, wenn man das Volum desselben durch Verbindung mit einem Vakuum vergrössert (I, 255). Diese Gesamtenergie  $U$  besteht im vorliegenden Falle aus der Wärmeenergie  $E$  und der Volumenergie.

Für die Volumenergie eines vollkommenen Gases haben wir (II, 32) gefunden, dass sie zwischen den Volumen  $v_0$  und  $v$  bei konstanter Temperatur um den Betrag  $RT (\log \text{ nat } v - \log \text{ nat } v_0)$  abnimmt. Schreiben wir der Kürze wegen  $\ln$  für  $\log \text{ nat}$ , so werden wir die Volumenergie  $\Phi$  eines Gases ausdrücken können durch

$$\Phi = C - RT \ln \frac{v}{v_0},$$

wo  $v_0$  ein beliebiges Ausgangsvolum und  $C$  (das in Bezug auf das Volum  $v$  konstant ist) den Maximalwert der im Gase möglichen Volumenergie darstellt. Die mit  $T$  bezeichnete Temperatur in dieser Formel ist aber zunächst nicht als die absolute Temperatur im energetischen Sinne aufzufassen, sondern als die um  $273^\circ$  vermehrte Celsiustemperatur des

Gasthermometers; wir ersetzen demnach, um Irrtümer zu vermeiden, wieder das  $T$  der Gasgleichung (I, 141) durch  $t + 273$ .

Es ist somit die gesamte Energie des Gases

$$U_1 = E - R(t + 273) \ln \frac{v}{v_0},$$

wo  $U_1 = U - C$  eine Funktion der Temperatur allein ist. Da hiernach

$$E = U_1 + R(t + 273) \ln \frac{v}{v_0}$$

ist, so folgt für konstante Kapazität  $s$  der Wert derselben

$$\frac{dE}{dT} = s = R \ln \frac{v}{v_0} + U'.$$

Andererseits ist das Differential von  $E$  für konstante Temperatur

$$dE = R(t + 273) \frac{dv}{v},$$

und aus dem Wert von  $s$  ergibt sich

$$ds = R \frac{dv}{v}.$$

Es folgt

$$\frac{dE}{ds} = T = \frac{R(t + 273) \frac{dv}{v}}{R \frac{dv}{v}}$$

$$T = t + 273.$$

Es ist somit die mittels des Gasthermometers gemessene und dem Volum direkt proportional gesetzte Temperatur  $273 + t^\circ$ , welche vorläufig „absolute Temperatur“ genannt worden war, identisch mit der energetisch definierten absoluten Temperatur  $T$ .

Dies ist der wesentliche Inhalt von Clausius' zweitem Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

**13. Vergleich der beiden Ableitungen des zweiten Hauptsatzes.** So verschiedenartig die ältere und neuere Ableitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so liegen beiden notwendig die gleichen Thatfachen und Schlussweisen zu Grunde, nur dass sie im zweiten Falle der allgemeinen Energetik entnommen sind, während sie im ersten ad hoc herangezogen werden mussten; im zweiten Falle lässt sich demgemäss auch Inhalt und Tragweite des gewonnenen Satzes weit besser übersehen, als im ersten.

Was nun die Carnot-Clausius'sche Entwicklung anlangt, so ist ersichtlich, dass der Inhalt der auf S. 476 und 478 dargelegten Überlegungen der auf die Wärme angewendete zweite Hauptsatz der Ener-

getik von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art ist; das Ergebnis der Betrachtung ist, dass es eine allgemeine oder absolute, energetisch definierte Temperaturskala giebt, wie es nach der allgemeinen Energetik für jede andere Intensitätsgrösse eine solche geben muss. Während aber die ältere Betrachtung, ihrer Entstehung aus Untersuchungen über den Nutzeffekt der Dampfmaschinen entsprechend, von einem Kreislauf ausgeht und durch die Betrachtung desselben zu dem schliesslichen Ergebnis kommt, dass die Funktion  $ds = \frac{dQ}{T}$  für einen solchen ein vollständiges Differential sein muss, ergibt sich aus der Energetik die Grösse  $ds = \frac{dQ}{T}$  unmittelbar als das Differential der Kapazitätsgrösse der Wärmeenergie, nachdem die Temperatur sich als ihre Intensität erwiesen hatte.

Jener Kreislauf gestaltet sich in unserer Betrachtungsweise folgendermassen. Das als Maschine benutzte Gas habe zunächst die Intensität (Temperatur)  $T_1$  und die Kapazität (Entropie)  $s_1$ . Während  $T_1$  konstant bleibt, nehme  $s_1$  und  $s_2$  zu, wobei die Energie  $T_1 (s_2 - s_1)$  dem Körper als Arbeit (Volumenergie) entzogen wird; um das Gas hierbei auf der konstanten Temperatur  $T_1$  zu erhalten, muss ihm ebensoviel Wärme zugeführt werden. Alsdann wird das Gas bei unveränderter Entropie  $s_2$  auf die niedrigere Intensität  $T_2$  gebracht, und ihm dann so viel Volumenergie zugeführt, dass seine Kapazität (Entropie) von  $s_2$  auf  $s_1$  zurückkehrt; dabei giebt es eine gleiche Energiemenge als Wärme ab. Schliesslich wird das Gas wieder bei konstanter Entropie  $s_1$  auf die höhere Intensität  $T_1$  gebracht, womit der Kreislauf geschlossen ist. Im zweiten und vierten Teil betrug die Energieänderungen  $c_2 (T_1 - T_2)$  und  $c_4 (T_2 - T_1)$ , wo  $c_2$  und  $c_4$  die Wärmekapazitäten (Kapazitätsgrössen für konstante Entropie) sind; da bei vollkommenen Gasen die Wärmekapazität vom Volum und somit von der Entropie nicht abhängig sind, so ist  $c_2 = c_4$ , und beide Energieänderungen heben sich auf.

Das Ergebnis des Kreislaufes ist somit die Umwandlung der Wärmeenergie  $(T_1 - T_2)(s_2 - s_1)$  in Volumenergie oder Arbeit, indem zuerst die grössere Wärmemenge  $Q_1$  in die Arbeit  $T_1(s_2 - s_1)$  verwandelt, sodann die kleinere Arbeitsmenge  $Q_2 = T_2(s_2 - s_1)$  wieder in Wärme umgewandelt wurde. Aus beiden Gleichungen

$$Q_1 = T_1 (s_2 - s_1), \quad Q_2 = T_2 (s_2 - s_1)$$

ergiebt sich

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ oder } \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

welches Ergebnis mit dem auf S. 482 erhaltenen übereinstimmt.

Bei den Anwendungen, die wir in der Folge von der auf die Wärme bezüglichen Form des zweiten Hauptsatzes zu machen haben werden, handelt es sich ausschliesslich um unbegrenzt kleine Temperaturunterschiede, zwischen denen die Vorgänge des Kreislaufes sich abspielen. Die Formel  $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$  geht dabei über in  $\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T}$ , wo  $dQ$  der in andere Formen verwandelbare Teil der Wärmeenergie  $Q$ ,  $dT$  der Temperaturunterschied des ersten und dritten Teiles des Kreislaufes bedeutet.

Die gleiche Formel ergibt sich unmittelbar aus dem allgemeinen Gesetz der kompensierten Intensitäten, ohne dass ein Kreislauf in Betracht gezogen zu werden brauchte. Ist im Gebilde Wärmeenergie mit einer anderen Energieart im Gleichgewicht, so herrscht die Beziehung

$$sdT = cdi.$$

Wird  $s$  durch seinen Wert  $\frac{Q}{T}$  ersetzt und für das umgewandelte Wärmedifferential  $sdT = cdi$  der Wert  $dQ$  geschrieben, so folgt

$$\frac{Q}{T}dT = dQ$$

oder

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T},$$

die früher gefundene Form. Indessen werden wir die Gleichung stets in ihrer unmittelbaren Gestalt

$$sdT = cdi$$

benutzen. Denn in allen Anwendungen, welche wir von der Gleichung machen werden, handelt es sich stets nur um Gleichgewichtserscheinungen, nie um die Ermittlung von Nutzeffekten an Maschinen.

**14. Die Entropie.** Der Kapazitätsfaktor der Wärmeenergie tritt in zwei ganz verschiedenen Gestalten auf, je nachdem er durch die Gleichungen  $c = \frac{dE}{di}$  oder  $dc = \frac{dE}{i}$  definiert ist. Im ersten Falle ist er identisch mit der von jeher als Wärmekapazität bezeichneten Grösse, und zwar stellt  $c = \frac{dQ}{dT}$  die „wahre“ Wärmekapazität dar, d. h. das Verhältnis zwischen der Zunahme der Wärmeenergie und der der Temperatur, nicht etwa das Verhältnis zwischen der Zunahme der gesamten Energie und der der Temperatur. Es soll mit anderen Worten



während der Erwärmung keine andere Energie eine willkürliche Änderung erleiden, oder falls dies doch geschieht, soll die entsprechende Energiemenge von der gesamten Energiezufuhr in Abzug gebracht werden. Im Falle der Gase ist  $c = \frac{dQ}{dT}$  die Wärmekapazität bei konstantem Volum. Im Falle der Flüssigkeiten und festen Körper macht die Abrechnung der fremden Energien meist grosse Schwierigkeiten, und die wahre Wärmekapazität lässt sich nicht genau bestimmen.

Die nach  $ds = \frac{dQ}{T}$  definierte Grösse  $s$  ist von Clausius, der auf dem oben (S. 483) angegebenen Wege zu ihr gelangte, Entropie genannt worden. Es ist  $ds$  nicht etwa das Differential der Wärmekapazität, denn da (vgl. S. 486) das Differential der Energie  $dE$  in den beiden am Anfange dieses Paragraphen erwähnten Gleichungen ganz verschiedene Werte hat (indem einmal  $dE$  für konstante Kapazität, das andere Mal für konstante Intensität genommen ist), die miteinander in keiner allgemein notwendigen Beziehung stehen, so ist durchaus nicht das  $dc$  der zweiten Gleichung als proportional dem  $c$  der ersten Gleichung aufzufassen.

Wie aus der Definition  $ds = \frac{dQ}{T}$  ( $T = \text{konst.}$ ) hervorgeht, ist die Entropie das Verhältnis einer bei konstanter Temperatur zugeführten Wärmemenge zur absoluten Temperatur dieses Vorganges. Die Wärmemengen, welche man einem Körper zuführen kann, ohne seine Temperatur zu ändern, nennt man seine latente Wärme; die Zunahme der Entropie erweist sich somit als das Verhältnis zwischen latenter Wärme und der zugehörigen absoluten Temperatur, oder die latente Wärme ist das Produkt der absoluten Temperatur in die Änderung der Entropie. Dementsprechend erscheint es zweckmässig, statt des Namens latente Wärme der bei konstanter Temperatur zu- oder abführbaren Wärme den Namen entropische Wärme zu geben, und es wird weiter unten von dieser Beziehungsweise gelegentlich Gebrauch gemacht werden.

So nimmt beispielsweise bei allen Vorgängen des Schmelzens oder Verdampfens die Entropie um den Betrag  $\frac{l}{T}$  zu, wo  $l$  die latente Wärme des Vorganges und  $T$  die Temperatur, bei welcher er erfolgt, in absoluter Zählung ist. Aber auch wenn ein Körper, z. B. ein Gas, bei konstanter Temperatur unter entsprechender Arbeitsleistung sein Volum vergrössert, nimmt er eine seinem Verlust an Volumenergie gleiche

Wärmemenge auf, und seine Entropie vermehrt sich. Endlich giebt es zahlreiche Fälle chemischer Vorgänge, welche bei konstanter Temperatur unter Aus- und Eintreten von Wärme ablaufen; auch hier finden entsprechende Entropieänderungen statt.

**15. Isentropische Vorgänge.** Vorgänge, bei denen keine Änderungen der Entropie eintreten, führen den Namen isentropische Vorgänge. Ihr Kennzeichen ist nach der Formel  $ds = \frac{dQ}{T}$  darin gegeben, dass bei ihnen, damit  $ds = 0$  wird, auch  $dQ = 0$  sein muss. Isentropische Vorgänge sind darnach identisch mit denen, welche früher (I, 236) adiabatische genannt worden sind, und bei welchen Wärme weder aus-, noch eintritt.

Diese Bedingung muss auf jeden Teil des untersuchten Gebildes Anwendung finden, wenn die Definition streng sein soll; Vorgänge, bei denen zwar insgesamt keine Wärme zu- oder abgeleitet wird, aber die einzelnen Teile des Gebildes Temperaturverschiedenheiten durch Leitung ausgleichen, sind nicht isentropisch. Denn die Abkühlung des einen Teiles von seiner höheren Temperatur auf die schliessliche Mitteltemperatur bedingt eine Abnahme der Entropie, die stets kleiner sein muss, als die Zunahme der Entropie durch die Erwärmung des anderen Teils auf diese Mitteltemperatur. Sei  $T_1$  die höchste,  $T_2$  die niedrigste und

$T_m$  die Mitteltemperatur, so ist die Abnahme der Entropie  $\int_{T_m}^{T_1} \frac{dQ}{T}$ , die

Zunahme  $\int_{T_2}^{T_m} \frac{dQ}{T}$ . Die Gesamtmenge der in Bewegung gesetzten Wärme

ist in beiden Fällen dieselbe, da nach der Voraussetzung keine Wärme aus- oder eintreten soll; die einzelnen Summanden des Integrals  $\int \frac{dQ}{T}$  sind im ersten Falle stets durch  $T$ -Werte dividiert, welche grösser sind als  $T_m$ , im zweiten Falle durch solche, welche kleiner sind als  $T_m$ ; somit ist das erste Integral notwendig kleiner, als das zweite, und durch den Vorgang der Wärmeleitung nimmt notwendig die Entropie zu, wenn auch die Gesamtmenge der Wärme konstant bleibt.

Ein anderer Ausdruck für dieselbe Sache ist die Bedingung, dass die adiabatischen Vorgänge, damit sie isentropische sind, umkehrbar sein müssen. Denn damit ein Vorgang umkehrbar sei, müssen (vgl. S. 479) die etwaigen Wärmeübergänge infolge unbegrenzt kleiner Tem-

peraturunterschiede erfolgen, d. h. es müssen endliche Temperaturunterschiede, welche Wärmeleitungsvorgänge bedingen, ausgeschlossen sein<sup>1)</sup>).

16. **Bestimmung der Entropie; Entropie der Gase.** Führt man einem Gebilde die Energie  $dE$  zu, so haben wir allgemein

$$dE = dQ + dA + dB + \dots,$$

wo  $dQ$  die Vermehrung der Wärme,  $dA$ ,  $dB$ , .... die Vermehrung der übrigen Energiearten, die in dem Gebilde vorhanden sind, bedeutet. Die Vermehrung der Entropie beträgt alsdann

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (dE - dA - dB - \dots)$$

Wir machen von dieser allgemeinen Formel eine Anwendung auf vollkommene Gase, bei denen als einzige weitere Energieart die Volumenergie in Betracht kommt. Da bei steigendem Volum die Volumenergie abnimmt, ist  $dA = -pdv$  zu setzen, und wir haben

$$ds = \frac{1}{T} (dE + pdv).$$

Nun ist, wenn wir  $T$  und  $v$  als Veränderliche benutzen,

$$dE = \frac{\partial E}{\partial v} dv + \frac{\partial E}{\partial T} dT,$$

und da für vollkommene Gase  $\frac{\partial E}{\partial v} = 0$  (I, 235), und  $\frac{\partial E}{\partial T} = c_v$  gleich der spezifischen Wärme bei konstantem Volum ist, so folgt  $dE = c_v dT$ , und da ferner nach dem Gasgesetz  $p = \frac{RT}{v}$  so haben wir schliesslich

$$ds = \frac{1}{T} (c_v dT + RT \frac{dv}{v})$$

oder

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

und integriert

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}.$$

<sup>1)</sup> Endliche Temperaturunterschiede, welche keine Wärmeleitung bedingen, sind nicht ausgeschlossen, und adiabatische Vorgänge sind unter solchen Umständen isentropisch. Dieser Fall tritt ein, wenn die Temperaturverschiedenheiten nur so kurze Zeit bestehen, dass die Wärmeleitung nicht in messbarer Weise Platz greift. Fälle solcher Art sind alle schnellen elastischen Schwingungen, insbesondere die Schallbewegungen der Luft.

Will man Temperatur und Druck als unabhängige Veränderliche benutzen, so ist in dem Wert für  $ds$  die Grösse  $\frac{dv}{v}$  folgendermassen zu eliminieren. Aus der Gasgleichung  $p v = R T$  folgt

$$p dv + v dp = R dT,$$

oder nach Division mit  $p v = R T$

$$\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

oder

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}.$$

Substituiert man diesen Wert und ordnet, so ergibt sich

$$ds = (c_v + R) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

oder, da  $c_v + R = c_p$  (I, 235),

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

und integriert

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}.$$

Die Integrationskonstanten  $T_0$ ,  $v_0$ ,  $p_0$  sind willkürliche Anfangs- oder Normalwerte; so kann z. B.  $T_0 = 273^\circ = 0^\circ \text{C}$ ,  $p_0 = 76 \text{ cm Quecksilber}$ ,  $v_0 = 22376 \text{ ccm}$  (I, 165) gesetzt werden, wodurch  $R$  den Wert 2 in kalorischer Masse erhält. Der Wert von  $s_0$  in den Integralgleichungen ist unbekannt.

**17. Die Gleichgewichtsgleichung.** Befinden sich in einem Gebilde neben Wärme andere Energiearten von solcher Beschaffenheit, dass durch eine Änderung der letzteren auch die Menge der Wärme geändert wird, so ist es möglich, das allgemeine Prinzip des Gleichgewichts (S. 25 u. 35) auch auf solche Fälle auszudehnen. Haben wir es mit einer einzigen derartigen Energie zu thun, so gilt die einfache Gleichung

$$s dT = c di,$$

wo  $s$  die Entropie,  $T$  die Temperatur,  $i$  die Intensität und  $c$  die Kapazität der fraglichen Energie ist. Die „Maschinenbedingung“ ist hier durch den Umstand gegeben, dass einer bestimmten Wärmezufuhr eine bestimmte, durch die Natur des Stoffes gegebene Änderung der Kapazitätsgrösse der anderen Energie entspricht; der Maschinenfaktor ist also nicht willkürlich.

Da man Gesamtwerte der Entropie nicht angeben kann, so muss die obige Gleichung noch umgeformt werden in

$$(s_1 - s_2) dT = (c_1 - c_2) di,$$

wo die Indices 1 und 2 zwei bestimmte Zustände des untersuchten Gebildes bezeichnen.

Die wichtigste Anwendung dieser allgemeinen Gleichung in dem Gebiete der Chemie ist die Beziehung zwischen Wärme und Volumenergie; sie hat die Gestalt

$$(s_1 - s_2) dT = (v_1 - v_2) dp$$

oder

$$\frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{dp}{dT}.$$

Da die Bestimmung der Änderung der Wärmemengen viel leichter ausführbar ist, als die der Entropieänderungen, so ersetzt man zweckmässig  $s_1 - s_2$  durch  $\frac{l}{T}$ , wo  $l$  die latente Wärme des zu untersuchenden Vorganges ist. Wir haben demnach

$$\frac{l}{T(v_1 - v_2)} = \frac{dp}{dT},$$

welche Formel auf Aggregatzustandsänderungen wie auch auf chemische Reaktionen, die mit Volumänderungen verbunden sind, allgemeine Anwendung findet. Für den Fall der Schmelzung des Eises ist diese Formel schon früher (I, 1014) benutzt worden. Sie gestattet, eine Beziehung zwischen den gleichzeitigen Änderungen des Druckes und der Temperatur, der latenten Wärme und der Volumänderung aufzustellen, und eine dieser Grössen zu ermitteln, wenn die anderen bekannt sind.

Ferner gestattet sie, folgendes allgemeine Gesetz auszusprechen. Bezeichnet man mit dem Index 1 den Zustand, welcher unter Aufnahme von Wärme in den anderen, mit 2 bezeichneten übergeht, so ist  $l$  positiv. Das Zeichen von  $\frac{dp}{dT}$  hängt dann von dem Zeichen ab, welches die Differenz  $v_1 - v_2$  besitzt; ist dieses positiv, so ist auch  $\frac{dp}{dT}$  positiv, und der Druck nimmt mit steigender Temperatur zu. Umgekehrt verhält es sich im anderen Falle. Beispiele für beide Fälle beim Schmelzen und Erstarren sind schon früher (I, 1014) mitgeteilt worden.

## Siebentes Kapitel. Chemische Energetik.

1. Die Faktoren der chemischen Energie. Auf Grund der allgemeinen Zerlegbarkeit der Energie in einen Intensitäts- und einen Kapazitätsfaktor ist man berechtigt, nach den entsprechenden Faktoren bei der chemischen Energie zu fragen. Dann nach der allgemeinen Definition der Intensitätsgrössen bestimmen diese die Thatsache und den Sinn eines Überganges der fraglichen Energie; jede Energie, welche überhaupt übergehen kann, d. h. jede Energie, welche wir an ihren Wirkungen erkennen können, muss daher die Bezeichnung einer Grösse gestatten, von welcher die Übergänge abhängig sind.

Während uns bei der Wärme der Intensitätsfaktor, die Temperatur, wohl bekannt ist, und der andere Faktor, die Entropie, dem Verständnis grosse Schwierigkeiten entgegensetzt, liegt die Sache bei der chemischen Energie gerade umgekehrt. Es erscheint uns so selbstverständlich, dass diese Energie caeteris paribus der „Menge“ der beteiligten Stoffe proportional ist, dass wir einen solchen Satz gar nicht erst zu formulieren pflegen. Nichtsdestoweniger ist es nötig, sich darüber klar zu sein, dass diese Proportionalität der chemischen Energie mit der Masse und dem Gewicht eine empirische Thatsache ist, die keinerlei aprioristische Notwendigkeit besitzt. Denn die Masse ist eine Grösse, die nur dem Gebiete der kinetischen Energie angehört, und mit dem der chemischen nur durch dies Proportionalitätsgesetz verbunden ist. Letzteres gilt auch für das Gewicht<sup>1)</sup>. Zudem ist erfahrungsmässig der Proportionalitätsfaktor im höchsten Masse von der besonderen (chemischen) Natur der Stoffe abhängig.

Der Faktor der chemischen Energie, welcher der Masse der beteiligten Stoffe proportional ist, besitzt nicht den Charakter einer Intensitätsgrösse, denn er bedingt nicht das Eintreten und den Sinn chemischer Vorgänge. Wir werden demnach die chemische Kapazität der Masse proportional zu setzen haben.

Es ist nun nicht zweckmässig, den Proportionalitätsfaktor für die Beziehung zwischen der Masse und der chemischen Kapazität für alle Stoffe gleich, etwa gleich eins zu setzen, und somit die chemische Energie auf die Masseneinheit der verschiedenen Stoffe zu beziehen, wie das in der älteren Geschichte der Thermochemie geschah. Vielmehr legt uns das Gesetz der Verbindungsgewichte nahe, die auf die

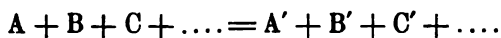
---

<sup>1)</sup> Dementsprechend ist der Ausdruck „Atommasse“, resp. „Verbindungsmasse“ keineswegs der richtigere gegenüber dem gebräuchlichen „Atom- und Verbindungsgewicht“.

Masseneinheit bezogenen Wert mit den Verbindungsgewichten zu multiplizieren, und somit die chemische Energie für solche Mengen der verschiedenen Stoffe auszuwerten, welche im Verhältnis der Verbindungsgewichte stehen. Auf diese Weise werden die erforderlichen Rechnungen auf ein Minimum beschränkt, und die Beziehungen zwischen der chemischen Energie verschiedener Stoffe lassen sich am übersichtlichsten darstellen. Von diesem Verfahren ist in den vorhergegangenen Kapiteln dieses Buches überall Gebrauch gemacht worden.

**2. Eigenschaften der chemischen Kapazitätsfaktoren.** Da die Kapazitätsfaktoren der chemischen Energie den Massen der beteiligten Stoffe proportional sind, so folgen sie notwendig demselben Erhaltungsgesetz, wie die Massen selbst. Sie können daher nur positive Werte haben, und ihr Gesamtbetrag bleibt bei allen Umwandlungen chemischer Energie unverändert.

Von den anderen der Masse proportionalen Energiefaktoren, z. B. dem Gewicht, unterscheidet sich die chemische Energiekapazität durch ihren ausserordentlich individuellen Charakter. Während z. B. die Kapazitätsfaktoren der Bewegungs- und der elektrischen Energie, die Masse und die Elektrizitätsmenge durch ihre Menge, d. h. durch eine reine Zahl vollkommen bestimmt sind, so dass sich beliebige Massen oder Elektrizitätsmengen vollkommen äquivalent durch andere ersetzen lassen, deren Zahlenwert denselben Betrag hat, ist dies bei den entsprechenden chemischen Werten keineswegs der Fall. Vielmehr ist die gegenseitige Ersetzbarkeit hier an die Beziehung geknüpft, welche früher (S. 9) als das Gesetz von der Erhaltung der Art bezeichnet worden ist, und welche in der Annahme von der Fortexistenz der „Elemente“ in ihren „Verbindungen“ ihre anschauliche Darstellung gefunden hat. Es sind mit anderen Worten nur solche chemische Energiekapazitäten aufeinander beziehbar, welche durch eine chemische Reaktionsgleichung von der Gestalt



miteinander in Zusammenhang gebracht werden können, wo A, B, C, ... die Stoffe vor der Reaktion, A', B', C', ... die Stoffe nach der Reaktion sind.

Durch diese Beschaffenheit unserer Grösse ist der Umstand bedingt, dass die Feststellung eines einzigen bestimmten und unzweideutigen Masses für die Kapazität der chemischen Energie nicht möglich und daher auch nicht nötig ist. Während die Festlegung einer bestimmten Masse von übrigens ganz willkürlicher Beschaffenheit, wie das Platin-

kilogramm in Paris, ausreicht, um jede beliebige Masse eindeutig auswerten zu können, wäre die entsprechende Festlegung einer bestimmten Menge eines bestimmten Stoffes, z. B. von 16 g Sauerstoff, nicht genügend, um für jeden anderen Stoff einen Massstab der chemischen Energiekapazität zu haben. Zwar spricht man von chemisch äquivalenten Mengen, derart, dass z. B. 32 g Schwefel äquivalent 16 g Sauerstoff sind. Indessen ist diese Äquivalenz nur in einem äusserst beschränkten und uneigentlichen Sinne zu verstehen, derart, dass beim Ersatz von 16 g Sauerstoff durch 32 g Schwefel keineswegs gleiche Produkte entstehen, wie es der Wortsinn vermuten liesse, sondern Produkte, die eine gewisse, häufig nur ganz oberflächliche Ähnlichkeit miteinander haben. Aber selbst die Ausbildung eines solchen Systems von Äquivalenzbeziehungen wird durch das Stattfinden des Gesetzes der multiplen Proportionen endgültig unmöglich gemacht.

Man ist daher in Bezug auf die Wahl der chemischen Kapazitätsfaktoren auf ein bestimmtes, mehr oder weniger willkürliches Übereinkommen angewiesen, wie dies in Bezug auf die Bestimmung der chemischen Verbindungsgewichte schon früher (I, 14 und 1099 u. ff.) dargelegt worden ist. Dabei hat es sich als möglich erwiesen, diese Werte so zu bestimmen, dass eine Anzahl anderer Beziehungen eine einfache und übersichtliche Gestalt annimmt, wodurch ein bestimmtes System von Werten, die jetzt gebräuchlichen Atomgewichte, sich als das zweckmässigste nach allen Richtungen erwiesen hat. Da die Zahlenwerte der chemischen Kapazitätsfaktoren keine andere Bedingung zu erfüllen haben, als dass ihre Summen für die Stoffe und Stoffmengen auf beiden Seiten einer chemischen Reaktionsgleichung gleich werden, eine Bedingung, welcher auch die Atom- und Verbindungsgewichte genügen, so dürfen wir diese Grössen als die Einheiten der chemischen Kapazität für die verschiedenen Stoffe annehmen.

Der Zahlenwert der chemischen Energiekapazität eines der Natur und Menge nach gegebenen Stoffes oder Komplexes von Stoffen erscheint daher in der Gestalt eines Aggregates,

$$g(n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3 + \dots),$$

wo  $n_1, n_2, n_3 \dots$  die Anzahl der an der Reaktion beteiligten verschiedenen Elementaratome  $a_1, a_2, a_3 \dots$  bezeichnet, und  $g$  ein Faktor ist, welcher die Atomgewichte auf die thatsächlich vorhandenen Stoffmengen reduziert. Die Koeffizienten  $a_1, a_2, a_3 \dots$  sind aufeinander nicht reduzierbar, und daher müssen auf beiden Seiten einer die Kapazitäten enthaltenden Gleichung die Werte von  $n_1, n_2 \dots$  ebenso wie die



Grössen  $a_1, a_2 \dots$  einzeln übereinstimmen, wie das ja auch die Eigenschaft der chemischen Reaktionsgleichungen ist.

Da zwischen solchen Aggregaten für die Zahlenwerte der chemischen Kapazität keine andere Beziehung, als die der Gleichheit, in Frage kommt, so fallen diese Grössen aus den Gleichungen für die chemische Energie einfach fort. Denn solche chemische Energiegleichungen lassen sich (II, 70 u. 75) nur in der Gestalt aufstellen, dass auf beiden Seiten der Gleichung dieselben Elementaratome in gleicher Anzahl erscheinen; der Faktor  $g$  (s. o.) muss für alle Werte der Gleichung derselbe sein. Folglich ist beiderseits der Gesamtwert der Kapazitäten der chemischen Energie gleich, und sein absoluter Wert hat keinerlei Einfluss auf den Inhalt der Gleichung. Wir werden uns demnach ferner nicht mehr mit den Kapazitätsfaktoren der chemischen Energie zu beschäftigen haben, indem es kein Mittel gibt, weiteres über sie zu erfahren.

Es mag willkürlich erscheinen, dass oben die Definition der Kapazitätsfaktoren auf die sogenannten Elemente bezogen wurde, da doch deren Unzerlegbarkeit keineswegs erwiesen ist. Indessen trifft eine etwaige Änderung in dieser Beziehung notwendig beide Seiten der Gleichungen, in welchen der fragliche Stoff vorkommt, und ändert so nach nichts an ihrer Gleichheit.

**3. Der Intensitätsfaktor der chemischen Energie.** Gemäss der allgemeinen Definition der Intensitätsgrössen werden wir der chemischen Energie, wie sie an gegebenen materiellen Objekten erscheint, eine Eigenschaft zuschreiben, vermöge deren sie einen Übergang erfährt, oder in Ruhe bleibt, je nachdem sie in zwei angrenzenden Gebieten einen verschiedenen oder gleichen Wert hat. Ebenso, wie die Gleichheit oder Verschiedenheit der Temperatur in zwei angrenzenden Teilen eines Gebildes die Bedingung des Wärmeüberganges zwischen diesen Teilen ist, wie eine Druckverschiedenheit Arbeitsleistungen bedingt etc., so wird das Eintreten chemischer Vorgänge ein Zeichen für das Vorhandensein von Unterschieden des chemischen Intensitätsfaktors zwischen den an den Vorgängen beteiligten Stoffen sein.

Denken wir uns im Besitze eines Apparates, welcher, ähnlich wie das Thermometer die Intensität der Wärmeenergie zu vergleichen gestattet, die chemischen Intensitätsgrössen uns an einer (im übrigen zunächst willkürlichen) Skala zu bestimmen ermöglichte, so könnten wir durch Messung zweier Stoffe und ihrer möglichen Produkte mittels eines solchen Apparates vorausbestimmen, ob dieselben aufeinander chemisch einzuwirken im Stande sind oder nicht.

Die Zerlegung der chemischen Energie in ihre Faktoren ist zuerst von J. Willard Gibbs<sup>1)</sup> ausgeführt worden; derselbe hat der Intensitätsgrösse der chemischen Energie den Namen chemisches Potential oder kurz Potential gegeben und ihre wichtigste Eigenschaft erkannt, dass ihr Wert in zwei oder mehreren im Gleichgewicht stehenden Gebilden gleich sein muss. Ähnlich wie die Zunahme der Temperatur ein Mass der Wärmeenergie ist, welche einem im übrigen unverändert bleibenden Gebilde zugeführt worden ist, so misst die Zunahme des chemischen Potentials die Energievermehrung, welche in einem im übrigen unverändert bleibenden Gebilde durch das Auftreten der Einheit eines bestimmten Stoffes bedingt wird.

Da die Gleichheit der chemischen Intensitätsgrössen in zwei aneinander grenzenden Gebilden nach der Definition die Voraussetzung ihres Gleichgewichts ist, so ist eine Verschiedenheit derselben die Voraussetzung dafür, dass ein chemischer Vorgang eintritt. Insofern deckt sich der Begriff des chemischen Potentials mit dem, welchen man in etwas unbestimmter Weise bisher mit dem der chemischen Affinität oder Verwandtschaft bezeichnet hat. Um sich also eine vorläufige Vorstellung von dem Charakter und Wesen dieser überaus wichtigen Grösse zu bilden, kann man den durch den Namen der chemischen Verwandtschaft angedeuteten Kreis von Thatsachen zu Hilfe nehmen; die genaue Definition und zahlenmässige Bestimmung des chemischen Potentials kann natürlich nur mit Hilfe einer energetischen Untersuchung bewerkstelligt werden.

4. Die Gleichgewichtsbedingung. Nachdem vorstehend der Kapazitätsfaktor der chemischen Energie definiert worden war, ergibt sich die Definition des Intensitätsfaktors gemäss der allgemeinen Gleichung

$$i = \frac{dE}{dc}.$$

Nun kennen wir weder von den chemischen Energiegrössen, noch von deren Kapazitätsfaktoren die den verschiedenen Stoffen zukommenden Einzelwerte, sondern nur die in den chemischen Reaktionsgleichungen vorkommenden Summen. Wir haben demgemäss zunächst die Energiegleichung

$$E = E' + q,$$

wo E die gesamte chemische Energie des Systems vor der Reaktion, E'

---

<sup>1)</sup> On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Connecticut Acad. Vol. III. 1876—78. Vgl. auch Thermodynamische Studien von J. Willard Gibbs, deutsch von W. Ostwald. Leipzig 1892.

dieselbe nach der Reaktion und  $q$  die bei der Reaktion ausgetretene Energie ist.

Da nun die gesamte Kapazität der chemischen Energie für die Stoffe auf beiden Seiten der chemischen Reaktionsgleichung gleiche Werte hat, so folgt, wenn beiderseits mit diesen Werten  $c = c'$  dividiert wird (da die chemische Energie der Kapazität  $C$  einfach proportional ist)

$$\frac{E}{c} = \frac{E'}{c'} + \frac{q}{c'}$$

oder

$$i = i' + \frac{q}{c'}$$

Nun ist  $c = c'$  notwendig ein positiver Wert; es wird also  $i = i'$ ,  $i > i'$ ,  $i < i'$  sein, je nachdem  $q = 0$ ,  $q > 0$ ,  $q < 0$  ist.

Nach dem allgemeinen Intensitätsgesetz kann nur im ersten Falle ein Gleichgewicht der chemischen Energie bestehen, und wir kommen somit zu dem Schlusse: Damit zwischen gegebenen Stoffen und ihren Umwandlungsprodukten ein chemisches Gleichgewicht besteht, muss die chemische Energie der Stoffe vor der Umwandlung gleich ihrer chemischen Energie nach der Umwandlung sein. Besteht diese Gleichung nicht, so muss eine Umwandlung (wenn sie möglich ist) in dem Sinne erfolgen, dass die gesamte chemische Energie abnimmt.

**5. Zusammengesetzte Gebilde.** Die vorstehende Entwicklung gilt zunächst nur für einen einheitlichen Stoff, welcher sich in einen anderen einheitlichen Stoff umwandeln kann, wie etwa roter Phosphor in gelben. Sind mehrere Stoffe an dem Vorgang beteiligt, so darf man offenbar nicht eine Intensitätsgrösse  $\frac{\sum E}{\sum c}$  für alle zusammen definieren, da unzweifelhaft jedem selbständigen Stoffe seine eigene Intensitätsgrösse der chemischen Energie zukommt, welche selbständig definiert werden muss.

Um eine angemessene allgemeine Darstellung zu finden, erinnern wir uns, dass wir rechnerisch die Energie eines zusammengesetzten Gebildes in eine Summe von Gliedern aufgelöst denken können, von denen je eines je dem vorhandenen Stoffe entspricht (S. 70 und 75). Da für die Energiebeziehungen stets eine Gleichung weniger vorhanden ist, als die Anzahl der vorhandenen Stoffe, so kann eine solche Annahme immer gemacht werden, ohne zu Widersprüchen mit der Erfahrung zu führen. Dies gilt nicht nur für die wirklich vorhandenen Stoffe, sondern auch

für ihre letzten Bestandteile, die Elemente. Die Energiegleichung  $E = E' + q$  lässt sich daher zunächst schreiben

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots = n_1 E'_1 + n_2 E'_2 + n_3 E'_3 + \dots + q,$$

wo  $E_1, E_2, \dots$  und  $E'_1, E'_2, \dots$  sich auf die Elemente vor und nach der Reaktion beziehen, und  $n_1, n_2, \dots$  die Anzahl der verschiedenen Atome darstellen, die sich nicht durch die Reaktion ändert.

An der Grösse  $q$  sind die sämtlichen vorhandenen Elemente beteiligt. Denken wir uns den Wert von  $q$  in die entsprechenden Anteile  $q_1, q_2, q_3, \dots$  zerlegt (was gegenwärtig allerdings nicht experimentell, sondern nur symbolisch ausführbar ist), so zerfällt die Energiegleichung in die einzelnen Gleichungen

$$\begin{aligned} n_1 E_1 + n'_1 (E'_1 + q_1) \text{ oder } E_1 &= E'_1 + q_1 \\ n_2 E_2 &= n'_2 (E'_2 + q_2) \text{ oder } E_2 = E'_2 + q_2 \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Ebenso zerfällt die Kapazitätsgleichung (S. 502)

$$n_1 c_1 + n_2 c_2 + \dots = n'_1 c'_1 + n'_2 c'_2 + \dots$$

wegen der Unabhängigkeit der  $c$ -Grössen in die Gleichungen

$$\begin{aligned} c_1 &= c'_1 \\ c_2 &= c'_2 \\ c_3 &= c'_3 \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Dividiert man beide Reihen von Gleichungen einzeln durch einander, so folgt für jedes Element eine Gleichung von der Gestalt

$$i = i' + \frac{q}{c}$$

und für die gesamte Reaktion

$$\Sigma i = \Sigma i' + \Sigma \frac{q}{c}.$$

Da die sämtlichen Kapazitätswerte  $c$  nur positiv sein können, so hat  $\Sigma \frac{q}{c}$  dasselbe Zeichen wie  $\Sigma q$  und kann nur Null werden, wenn  $q_1 = q_2 = q_3 = \dots = 0$ .

Das Ergebnis dieser verallgemeinerten Rechnung ist somit dasselbe, welches S. 505 für den einfachen Fall erhalten worden ist. Im allgemeinen wird es bei zusammengesetzten Gebilden ebensowenig nötig, wie möglich sein, auf die Elemente zurückzugehen, sondern man wird auf beiden Seiten der Gleichung die Elemente, welche einem selbständig

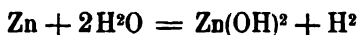
vorhandenen Stoff angehören, in Gruppen zusammenfassen und auf diese die Summierung beziehen.

Als dann würden die Gleichungen sich in der folgenden Gestalt summieren lassen

$$\Sigma_1 i + \Sigma_2 i + \dots = \dots + \Sigma_{n-1} i' + \Sigma_{n-1} \frac{q}{a} + \Sigma_n i' + \Sigma_n \frac{q}{a},$$

wo die Indices 1, 2, ..., n-1, n sich auf die selbständig vorhandenen einfachen oder zusammengesetzten Stoffe beziehen, deren Gesamtzahl vor und nach der Reaktion gleich n gesetzt ist.

Für eine Reaktion, wie



würden zunächst drei Gleichungen von der Gestalt bestehen

$$\begin{aligned} i_{\text{Zn}} &= i'_{\text{Zn}} + r_{\text{Zn}} \\ 4i_{\text{H}} &= 4i'_{\text{H}} + 4r_{\text{H}} \\ 2i_{\text{O}} &= 2i'_{\text{O}} + 2r_{\text{O}}, \end{aligned}$$

wo die Indices Zn, H und O in leicht ersichtlicher Weise sich auf die vorhandenen Elemente beziehen und der Abkürzung wegen r für  $\frac{q}{c}$  gesetzt ist. Diese Gleichungen lassen sich zusammenfassen in die Gruppen

$$i_{\text{Zn}} + 2i_{\text{H}_2\text{O}} = i'_{\text{Zn}(\text{OH})_2} + i'_{\text{H}_2} + r_{\text{Zn}(\text{OH})_2} + r_{\text{H}_2}.$$

Für den Fall des Gleichgewichts wird  $r_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = r_{\text{H}_2} = 0$ , und die Gleichung reduziert sich auf

$$i_{\text{Zn}} + 2i_{\text{H}_2\text{O}} = i'_{\text{Zn}(\text{OH})_2} + i'_{\text{H}_2}.$$

**6. Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chemische Erscheinungen.** Es seien für zwei im Gleichgewicht befindliche chemische Gebilde, die beide einen und denselben Stoff unter gleichen Umständen enthalten, die Intensitätsgleichungen gegeben

$$i_a = i_b + i_c + \dots$$

und  
so folgt

$$i_a = i_c + i_f + \dots,$$

$$i_b + i_c + \dots = i_c + i_f + \dots$$

Zwei Stoffe oder Gruppen von Stoffen, die einzeln mit einem dritten im chemischen Gleichgewicht sind, sind auch untereinander im chemischen Gleichgewicht.

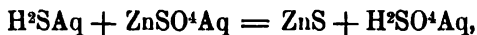
Ganz dieselbe Beziehung gilt offenbar, wenn auf der linken Seite der Gleichungen statt der einzelnen Grösse  $i_a$  eine Summe von mehreren Intensitätswerten steht. Sind dieselben nicht alle in beiden Glei-

chungen gleich, so kann man die ungleichen mit entgegengesetzten Zeichen auf die andere Seite der Gleichung bringen, da, wie oben nachgewiesen worden ist, die Intensitätsgrößen allgemeinen Charakter haben und sich daher wie jede andere Grösse behandeln lassen. Man erhält auf diese Weise immer die Gruppen, welche miteinander im Gleichgewicht sein müssen, indem man in der resultierenden Gleichung die Werte so ordnet, dass jeder einzelne sein positives Zeichen erhält.

Dieser ungemein wichtige Satz ist eine Folge des oben (S. 504) erwähnten Satzes von W. Gibbs, dass in allen miteinander im Gleichgewicht stehenden Gebilden das chemische Potential jedes Stoffes denselben Wert haben muss. In der obenstehenden Gestalt hat ihn wohl zuerst Le Chatelier<sup>1)</sup> ausgesprochen, der ihn als „Prinzip“ ohne weiteren Beweis mitgeteilt hat. Seinen Zusammenhang mit dem zweiten Hauptsatz der allgemeinen Energetik kann man in jedem einzelnen Falle daran erkennen, dass die Annahme, er sei in einem gegebenen Falle nicht erfüllt, alsbald zu einem perpetuum mobile der zweiten Art führt und daher verworfen werden muss.

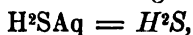
**7. Beispiel.** Da der oben ausgesprochene Satz trotz seiner grossen Wichtigkeit bisher noch wenig Beachtung gefunden hat und besondere Experimentaluntersuchungen zu seiner Bestätigung oder vielmehr Erläuterung im chemischen Gebiete bisher noch nicht mitgeteilt worden sind, so wird es gut sein, ihn an einzelnen Beispielen dem Leser anschaulich zu machen.

Eine Lösung von Zinksulfat wird durch Schwefelwasserstoff teilweise gefällt, und es entsteht ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem in der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoff, dem unzersetzten Zinksulfat einerseits und den entstandenen Produkten Schwefelsäure und Zinksulfid andererseits, so dass wir das Gebilde haben



wo die chemischen Formeln die chemischen Intensitätsgrößen der fraglichen Stoffe bezeichnen sollen.

Andererseits stellen wir einen Gleichgewichtszustand zwischen dem in der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoff und gasförmigen Schwefelwasserstoff her, indem wir letzteren unter solchem Druck mit der wässrigen Lösung in Berührung bringen, dass das Gas weder aus-, noch eintritt; wir haben dann die Intensitätsgleichung



woraus durch Elimination folgt

<sup>1)</sup> Les équilibres chim. Ann. des Mines 1888, Mars-Avril.



d. h. gasförmiger Schwefelwasserstoff von dem Drucke, unter welchem er mit dem gelösten im Gleichgewicht steht, bringt auch denselben Gleichgewichtszustand zwischen Zinksulfid und Schwefelsäure hervor, wie der gelöste. Leiten wir mit anderen Worten in die Lösung des Zinksulfats gasförmigen Schwefelwasserstoff unter dem fraglichen Druck ein, so wird genau so viel Zinksulfid gefällt und Schwefelsäure gebildet, als durch Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser von solcher Konzentration, dass die schliessliche Verdünnung der Lösung und der Absorptionsdruck des Schwefelwasserstoffs dieselben Werte haben.

Dies Beispiel ist insofern von Interesse, als in beiden Fällen ganz verschiedene Wärmemengen entwickelt werden, indem die Reaktionswärme bei der Anwendung gasförmigen Schwefelwasserstoffs um die Lösungswärme desselben, 46 *K*, grösser ist, als mit gelöstem Schwefelwasserstoff. Dies ist ganz allgemein der Fall; stets wird der Ersatz des einen Gleichgewichtssystems durch das andere eine Änderung der Reaktionswärme um den Betrag bedingen, welcher beim Übergange des einen Systems durch das andere frei oder gebunden wird, und diese Wärmebeträge sind ohne jeden Einfluss auf das entstehende Gleichgewicht.

8. **Zurückführung auf das perpetuum mobile.** Es bleibt noch darzulegen, wie die Nichterfüllung jener Gleichgewichtsbedingung zwischen gasförmigem Schwefelwasserstoff, gelöstem Schwefelwasserstoff nebst Zinksulfat, Zinksulfid und Schwefelsäure zu einem perpetuum mobile führen müsste. Nehmen wir an, dass bei der Anwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff vom Drucke *p* die Zersetzung des Zinksulfats (entsprechend der grösseren Wärmetönung) weiter geht, als wenn gelöster dergestalt angewendet worden wäre, dass der Absorptionsdruck des schliesslich vorhandenen gleich *p* ist. Es wäre dann in der resultierenden Flüssigkeit mehr Zinksulfid und Schwefelsäure, aber ebensoviel Schwefelwasserstoff enthalten, wie im zweiten Falle. Bringt man diese Flüssigkeit ausser Berührung mit dem Gase, so müsste, da mehr Schwefelsäure vorhanden ist, als dem Gleichgewicht in dem flüssigen Teil allein entspricht, ein Teil der Schwefelsäure auf das Zinksulfid wirken und etwas Schwefelwasserstoff frei machen, wodurch der Absorptionsdruck des Schwefelwasserstoffs erhöht wird.

Da aber die Flüssigkeit, der Voraussetzung nach, unter dem konstanten Absorptionsdruck *p* steht, so müsste sich dieser Anteil gasförmig entwickeln, wodurch eine endliche Menge Arbeit gewonnen wird. Dieses Gas könnte wieder zur Fällung von Zinksulfid aus der Lösung benutzt

werden, und so könnte man einen Kreislauf einrichten, durch welchen beliebige Arbeitsmengen verfügbar würden.

Eine ganz ähnliche Überlegung ist anzustellen, wenn man annimmt, die Fällung durch Gas sei weniger vollständig, als durch Lösung.

Führen somit beide Annahmen zu Widersprüchen, so kann nur die dritte Möglichkeit richtig sein, dass das Gleichgewicht vom ursprünglichen Zustande des Schwefelwasserstoffs unabhängig ist.

9. Die Zahlenwerte der chemischen Intensitätsfaktoren. Durch den Umstand, dass die verschiedenen Stoffe sich nicht frei ineinander verwandeln lassen, sondern ihre gegenseitige Verwandelbarkeit an die Bedingung gleicher „Elementarzusammensetzung“ geknüpft ist, entsteht für die Bemessung der Faktoren der chemischen Energie die Eigentümlichkeit, dass es für die Kapazitätsgrößen so viele verschiedene aufeinander nicht zurückführbare Einheiten gibt, als Stoffe von verschiedener Zusammensetzung vorkommen. Zwischen diesen Einheiten besteht nur die Beziehung, welche am kürzesten durch die chemische Formelsprache ausgedrückt wird: dass sie sich auf Summen zurückführen lassen, deren Glieder aus je einem ganzzahligen Faktoren nebst einem bestimmten Koeffizienten bestehen, deren letztere es etwa 70 verschiedene und unabhängige, nämlich so viele, als chemische Elemente bekannt sind, giebt. Es ist schon angegeben worden, dass als Einheiten der chemischen Kapazität am besten die Atom-, resp. Formelgewichte der verschiedenen Stoffe dienen.

Der Absolutwert der chemischen Energie lässt sich an einem gegebenen Stoff oder Stoffkomplex ebensowenig bestimmen, wie der Absolutwert irgend einer anderen Energie. Das Einzige, was uns zugänglich ist, sind die Unterschiede zwischen den Energieinhalten zweier verschiedener Zustände eines Stoffes oder Gebildes von gegebener Zusammensetzung, und es ist bereits betont worden (II, S. 70), dass sämtliche thermochemischen Versuche nichts mehr ergeben, als solche Unterschiede.

Da nun aber notwendig auf beiden Seiten einer solchen Energiegleichung von der Gestalt

$$A + B + \dots = A' + B' + \dots + q$$

die Kapazitätsfaktoren der chemischen Energie gleich gross sind, so liegt die Vermutung nahe, dass, wenn  $c$  dieser Kapazitätsfaktor ist, der Wert  $\frac{q}{c}$ , die Reaktionswärme, dividiert durch den Kapazitätsfaktor gleich dem Unterschiede der chemischen Intensitätsgrösse der Stoffe vor und nach der Reaktion ist.



Eine solche Vermutung würde aber mit den Thatsachen nicht im Einklange sein. Denn im Falle des chemischen Gleichgewichts müssen nach der Definition die Intensitätsgrössen beiderseits gleich sein; die Kapazitätsgrössen sind es in jedem Falle, und es müsste demnach für alle Reaktionen, die zu einem Gleichgewicht führen, die entwickelte Wärme  $q = 0$  sein. Dies steht aber durchaus im Widerspruch mit der Erfahrung.

Es muss demnach in den Prämissen ein Fehler sein, und in der That finden wir diesen in der Annahme, dass die bei der Reaktion aus- oder eintretende, als Wärme gemessene Energie  $q$  zur chemischen Energie gerechnet werden darf. Mit der gegenseitigen Umwandlung der Stoffe sind regelmässig noch andere Änderungen ihrer Energiezustände verbunden; insbesondere ändert sich ihre Wärme- und Volumenergie. Auf diese bezieht sich die oben gegebene Gleichung nicht, und deshalb braucht die Reaktionswärme  $q$  nicht gleich Null zu sein.

Wohl aber kann man umgekehrt folgendermassen schliessen. Da auf beiden Seiten der chemischen Energiegleichung die Kapazitäten notwendig gleich sind, und im Falle des Gleichgewichts es auch die Intensitäten sind, so müssen die Summen der chemischen Energien beiderseits gleichfalls denselben Wert haben. Folglich misst die Wärmetönung  $q$  im Falle des Gleichgewichts den Unterschied der nicht chemischen Energiewerte vor und nach der Reaktion.

Dieser Satz ist von grosser Wichtigkeit, da er uns ein Mittel giebt (zur Zeit fast das einzige), um die Abhängigkeit der chemischen Energie von den Zuständen (Volum, Druck, Temperatur etc.) des betrachteten Stoffes zu ergründen. Denn denken wir uns eine Änderung dieser Zustände hervorgebracht, so ändert sich im allgemeinen auch das Gleichgewicht, und wir haben durch gleichzeitige Messung beider Änderungen die Möglichkeit, unter Anwendung des Satzes von der Gleichheit der chemischen Energiegrössen beim Gleichgewicht aus der gemessenen Änderung nicht chemischer Energien die entsprechende der chemischen Energie zu erfahren.

Die Ausführung der hier in der Grundlage angedeuteten Rechnung muss auf den späteren Teil dieses Werkes verschoben werden, welcher von den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts handelt. Hier ist nur die Nutzenanwendung dieser Betrachtung auf die Deutung thermochemischer Versuchsergebnisse zu machen. Mit Rücksicht auf den allgemeinen Satz, dass die Energie von höherer zu niederer Intensität geht, und dass wegen der Gleichheit der Kapazitäten stets der grösseren chemischen Energie die grössere Intensität entspricht, kann man behaupten,

dass bei jeder „von selbst“ verlaufenden chemischen Reaktion die chemische Energie abnehmen muss. Solange daher nur solche in Frage kommt, muss jede freiwillig verlaufende Reaktion andere Energie, z. B. Wärme entwickeln.

Dies ist der wahre Inhalt des von Thomsen zuerst ausgesprochenen und von Berthelot späterhin so energisch verfochtenen Satzes von der „grössten Arbeit“ (S. 65). Man könnte in der Formulierung Thomsens: „Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet“ oder in der Berthelots: „Jede chemische Umwandlung, welche ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie stattfindet, strebt zur Bildung desjenigen Systems von Stoffen, bei welchen die meiste Wärme entwickelt wird“, sogar den Ausspruch der eben gefundenen Bedingung, unter welcher der Satz gültig ist, sehen, wenn nicht beide Autoren bei den Anwendungen, die sie von dem Satze machen, selbst gezeigt hätten, dass sie die Trennung der „rein chemischen“ Energien von den „fremden“ nicht zu bewerkstelligen gewusst haben. Denn nach den oben entwickelten Darlegungen gehören beispielsweise die latenten Schmelz- und Verdampfungswärmen sicherlich zu den fremden Energien, während sie doch insbesondere bei Berthelot vielfach als Hilfsmittel benutzt werden, um die von dem „Prinzip“ geforderten positiven Wärmetönungen zu errechnen, wo der Versuch negative giebt.

Die häufig als Auskunftsmittel benutzte Beziehung auf gleiche Aggregatzustände ist keineswegs ausreichend, um den Einfluss der nicht-chemischen Energien zu eliminieren. So ist beispielsweise beim Schwefel bekannt, dass der Übergang der monoklinen Form in die rhombische Wärme entwickelt (II, S. 119); bei 97° sind nach den Arbeiten von Reicher beide Stoffe im chemischen Gleichgewicht, und ihre Intensitätswerte sind somit gleich. Sie können sich demgemäss vollkommen gleichwertig bei allen chemischen Reaktionen vertreten, diese aber entwickeln je nach der Anwendung der einen oder der anderen Form Wärmemengen, die um die Umwandlungswärme des monoklinen Schwefels in rhombischen verschieden sind.

10. Die passiven Widerstände. Es ist bereits hervorgehoben worden, dass die Übergänge und Umwandlungen der Energie, auch wenn der Intensitätsfaktor verschieden ist, nicht notwendig erfolgen, indem solche Verschiedenheiten durch entgegengesetzte Verschiedenheiten anderer Intensitätsfaktoren kompensiert werden können. Die Bedingung der Möglichkeit einer solchen Kompensation war das Vorhandensein der „Maschinengleichung“, d. h. einer notwendigen Beziehung zwischen einem

Faktor der einen und einem Faktor der anderen Energieform. Die verschiedenen Energiearten verhalten sich in Bezug auf die Möglichkeit und die Gestalt der Maschinengleichung sehr verschieden. Auf der einen Seite steht die Wärme, für welche bisher eine solche Maschinengleichung in keinem Falle streng hat aufgestellt werden können. Es ist mit anderen Worten keine Möglichkeit bekannt, Temperaturdifferenzen statisch aufrecht zu erhalten; keine Anordnung anderer Energien verhindert die Wärme, vorhandene Temperaturunterschiede auszugleichen<sup>1)</sup>. Ein anderer Ausdruck dieser charakteristischen Eigentümlichkeit ist die Thatsache, dass die Wärme frei von jedem Objekt auf jedes andere überzugehen vermag, dass also die Wärme in keiner Weise an die Materie gebunden werden kann, oder mit Bezug auf die allgemeinere Auffassung des Begriffs der Materie, dass das örtliche Zusammenvorkommen der Wärmeenergie mit anderen Energieformen sich in der Erfahrung nicht als notwendig durch diese anderen Energien bestimmt erweist.

Die ganz entgegengesetzte Beschaffenheit der mechanischen Energien, vermöge deren sie sich leicht und auf die mannigfaltigste Weise in Bezug auf vorhandene Intensitätsverschiedenheiten kompensieren lassen, ist bereits in den einleitenden Auseinandersetzungen hervorgehoben worden. Zwischen beiden stehen andere Energiearten, wie die elektrische, welche zwar Kompensationen gestattet, wegen der Nichtexistenz absoluter Nichtleiter aber nur auf endliche Zeit und nicht in striktem Sinne.

Bei der chemischen Energie ist nun offenbar die Möglichkeit der Kompensation vorhandener Intensitätsunterschiede eine sehr allgemeine, wie unmittelbar aus der früher hervorgehobenen Thatsache hervorgeht, dass sie sich in vielen Fällen ohne Verminderung, praktisch gesprochen, unbegrenzt lange aufbewahren lässt. Da die Möglichkeit, chemische Energie zu benutzen, d. h. in andere Formen zu verwandeln, notwendig an die Anwesenheit chemischer Intensitätsunterschiede gebunden ist, so lassen sich also solche beliebig lange aufrecht erhalten, d. h. kompensieren.

---

<sup>1)</sup> Man muss beachten, dass diese Eigenschaft der Wärme einigermaßen durch unser Zeitmass bestimmt wird. Wären wir Wesen, deren Zeiteinheit einige millionenmal kleiner wäre, so würden die Erscheinungen der Wärmeleitung für uns so langsam ablaufen, dass wir ihr Vorhandensein entweder nicht kennen oder doch „in erster Annäherung“ vernachlässigen würden. Alsdann würde für uns die Wärme wie die anderen Energiearten kompensierbar und daher räumlich fixierbar sein, und ihre Sonderstellung würde verschwinden.

Die kompensierenden Energien sind hier nur in seltenen Fällen der Beobachtung zugänglich. Daher rührt denn auch, dass wir mit dem Vorhandensein einer chemischen Intensitätsfunktion nur wenig vertraut sind. Wir sehen, dass trotz der Möglichkeit eines Umsatzes der chemischen Energie in andere Formen, z. B. in einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff kein solcher Umsatz erfolgt, so lange die Temperatur unter einem bestimmten Wert bleibt. Man spricht in solchen Fällen von „passiven Widerständen“. Im Zusammenhange unserer Betrachtungen können wir solche Erscheinungen nur dahin deuten, dass thatsächlich eine Kompensation der chemischen Intensitätsverschiedenheiten durch andere Energieformen stattfindet, und dass zwischen dem Stadium des Knallgases und dem des Wassers bei niedrigerer Temperatur Zwischenzustände enthalten sind, welche für den Übergang (bei unveränderten Werten der anderen Energiegrößen) zunächst eine Erhöhung eines Intensitätsfaktors bedingen würden, bevor die sehr bedeutende Verminderung desselben, die dem Zustande des Wassers entspricht, sich einstellt.

**11. Mechanische Analogie.** Will man ein anschauliches Bild für diese Verhältnisse haben, so denke man sich eine Kugel in einer in erhöhter Stellung befindlichen Schüssel. Wenn die Kugel sich auf einer nach aussen konvexen Fläche befände, so würde sie alsbald den niedersten Punkt aufsuchen, welchen sie erreichen kann. Von der Schüssel aus kann sie es nicht, weil jede Bewegung, obwohl sie später zu einer weit niedrigeren, also stabileren Lage führen würde, zunächst eine Energievermehrung bedingen würde. Der Rand der Schüssel, durch welchen diese Bedingung entsteht, stellt hier den passiven Widerstand dar.

Denken wir uns die Schüssel entfernt, was, theoretisch gesprochen, mit verschwindend kleinem Energieaufwand geschehen kann, so begiebt sich die Kugel in ihre stabilere Lage. Etwas Entsprechendes geschieht im Falle des Knallgases, wenn dieses mit Platinschwamm in Berührung gebracht wird. Durch einen Vorgang, welchen wir noch nicht im einzelnen kennen, werden die Hindernisse, welche der Aufsuchung des stabileren Zustandes entgegenstehen, beseitigt; es sind mit anderen Worten Zustandsänderungen zwischen dem Knallgase und dem Wasser möglich geworden, welche an keiner Stelle eine Vermehrung der chemischen Energie, oder (da der Kapazitätsfaktor derselben unveränderlich ist) eine Vermehrung der chemischen Intensitätsgrösse bedingen, und somit findet der Übergang mit Notwendigkeit statt.

Will man sich diese Fälle allgemein graphisch veranschaulichen, so

denke man sich ein Koordinatensystem, dessen Ordinaten die Energie des Stoffes, dessen Abscissen seine Zustände, gemessen durch irgend eine passende Grösse, darstellen.

Dann entspricht der Energie des Knallgases etwa der Punkt *a*, der des Wassers der Punkt *b*. Ohne die Gegenwart des Platinschwammes ändert sich die Energie des ersteren bei jedem möglichen Übergange in das letztere etwa nach der Kurve *cadb*, während nach Zufügung des letzteren die Kurve etwa die Gestalt *caeb* annimmt.

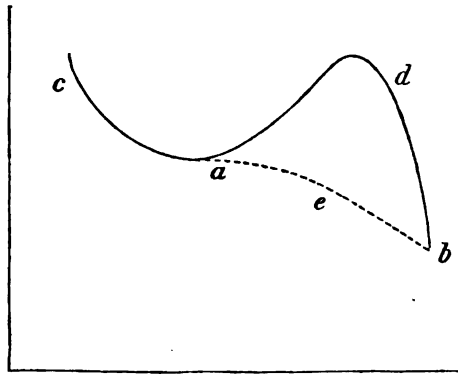


Fig. 21.

Es ist hierbei ausdrücklich zu betonen, dass der Energie-

unterschied beider Zustände vor und nach der Umwandlung den gleichen Wert hat, ob Platinschwamm zu Wirkung gelangt, oder nicht. Wohl aber bedingt der Platinschwamm eine Änderung im Energiegehalt der mit ihm in Berührung kommenden Gase. Da diese aber in der Masse, wie sie in den durch die Gegenwart des Platins veränderten Zustand gelangen, wieder verschwinden, indem sie sich zu Wasser vereinigen, wird diese Energie immer wieder verfügbar, und eine endliche Menge Platinschwamm kann einer unbegrenzt grossen Menge Knallgas den Weg zu dem Übergange in Wasser ebnen.

**12. Katalytische Vorgänge.** Erscheinungen der oben beschriebenen Art nennt man nach Berzelius' Vorgänge katalytische. Ihr Kennzeichen besteht darin, dass durch die Zufügung des katalysierenden Stoffes die Geschwindigkeit, mit welcher ein gegebenes Gebilde seinen Gleichgewichtszustand erreicht, mehr oder weniger erhöht wird. In vielen Fällen ist ohne katalysierenden Stoff die Geschwindigkeit experimentell von Null nicht zu unterscheiden, so dass die Reaktion, durch welche der endliche Gleichgewichtszustand hervorgebracht wird, ohne den Katalysator überhaupt nicht messbar eintritt.

Wie die katalytische Wirkung im einzelnen zustande kommt, lässt sich nicht allgemein angeben, und auch in den einzelnen untersuchten Fällen sind die bisherigen Erklärungen in hohem Grade unbefriedigend. Nach dem oben Erörterten besteht ihr Wesen darin, dass für den Übergang des Gebildes aus dem Zustande höherer Intensität in niedere ein Weg ermöglicht wird, auf dem stets ein Absteigen der Intensität erfolgt,

und welcher daher weder ein Maximum noch ein Minimum der Intensität enthält.

**13. Stabile und metastabile Gebilde.** Man findet häufig die Zustände solcher Gebilde wie Knallgas, überkaltetes Wasser u. dgl. mit dem Namen labiler Zustände bezeichnet, indem der in der Mechanik definierte Begriff des labilen Gleichgewichts eine Erweiterung nach der Analogie erfahren soll. Indessen ist diese Analogie hier gar nicht vorhanden, und die falsche Anwendung derselben hat zu vielen irrtümlichen Schlüssen geführt.

In der Mechanik nennt man ein Gleichgewicht labil, wenn eine beliebig kleine Verschiebung des Gebildes genügt, um dieses zum Aufsuchen einer neuen Gleichgewichtslage zu veranlassen. Ein Beispiel wäre eine auf der Spitze balancierende Pyramide. Von solcher Beschaffenheit ist nun offenbar weder Knallgas, noch eine überkaltete Flüssigkeit, denn beide können ganz beträchtliche Beeinflussungen erfahren, ohne ihren Zustand zu verlassen, nur wenn diese Beeinflussungen einen bestimmten Grad übersteigen, oder einen ganz bestimmten Charakter haben, findet ein Verlassen der Gleichgewichtslage statt, und es wird eine neue aufgesucht.

Will man das entsprechende mechanische Analogon haben, so ist es offenbar nicht eine auf der Spitze stehende Pyramide, sondern ein auf seiner kleinen Fläche ruhender Pyramidenstumpf. Ebenso wie Knallgas oder überkaltetes Wasser kann ein solches Gebilde Beeinflussungen von einer bestimmten endlichen Grösse ertragen, ohne die Möglichkeit zu verlieren, nach dem Aufhören dieser Einflüsse wieder in seine frühere Gleichgewichtslage zurückzukehren; erst wenn sie eine bestimmte Grösse überschreiten, hört diese Möglichkeit auf, und der Körper sucht eine neue, stabilere Gleichgewichtslage auf.

Eine Gleichgewichts- oder Ruhelage ist ganz allgemein durch das Verhältnis der Energie des Gebildes in diesem Zustande zu der Energie in den benachbarten Zuständen bestimmt. Entspricht die Energie einem Maximum, so liegt labiles Gleichgewicht vor, entspricht sie einem Minimum, so hat man stabiles, und für Änderungen im Zustande des Gebildes, welche ohne Änderung der Energie vor sich gehen, ist das Gleichgewicht indifferent.

Nun kann ein Gebilde offenbar mehrere stabile Gleichgewichtszustände besitzen, welche verschiedenen Minimis der Energie entsprechen, die durch relative Maxima getrennt sind. Um auf das mechanische Beispiel zurückzukommen, kann der Pyramidenstumpf, statt auf seiner Abstumpfungsfläche zu stehen, auf einer seiner Seiten oder auf der

Basis liegen. Jede dieser Lagen ist die eines stabilen Gleichgewichts, und die zunehmende Stabilität entspricht der abnehmenden Energie.

Um einen kurzen Namen für solche Gebilde zu haben, welche zwar stabil sind, für welche aber andere Zustände grösserer Stabilität möglich bleiben, will ich sie metastabile Gebilde und ihre Zustände metastabile Zustände nennen.

Jeder metastabile Zustand eines Gebildes ist durch eine bestimmte endliche Energiemenge charakterisiert, welche ihm zugeführt werden muss, damit es in eine Lage grösserer Stabilität übergehen kann. In den chemischen Fällen scheint zwar diese Energiemenge gegen Null konvergieren zu dürfen; Knallgas z. B. kann, wie man angegeben findet, durch den kleinsten elektrischen Funken zur Explosion gebracht werden. Indessen liegt hier die Sache so, dass durch einen sehr kleinen Funken auch nur eine sehr kleine Knallgasmenge zur Explosion gebracht wird. Die hierbei als Wärme frei werdende Energie wirkt ihrerseits auf eine weitere Knallgasmenge, indem sie dieser den nötigen Energiezuschuss liefert, und so fort. Die unmittelbare Wirkung des Funkens ist somit proportional der Energie derselben, und nur der Umstand, dass durch den Vorgang weitere Energiemengen von genügendem Betrage entstehen, um die angrenzenden Massen über den Berg zu bringen, bedingt die beliebig grosse Ausdehnung des Phänomens.

Bei der Zerlegung des Ammoniakgases durch den elektrischen Funken geht dieses gleichfalls unter Energieverlust in einen stabileren Zustand über. Hier ist aber der Betrag der entwickelten Wärme nicht genügend, um den angrenzenden Teilchen die zur Überschreitung des zwischen den beiden Minimis liegenden Energiemaximums erforderliche Energie zu liefern, und daher erfolgt der Vorgang nicht explosiv.

Es ist möglich, dass ein Gebilde für Änderungen verschiedener Art verschiedene Arten des Gleichgewichts besitzt. So ist ein kreisrundes Rad auf einer horizontalen Ebene für Bewegungen in seiner Ebene im indifferenten, für andere Bewegungen im metastabilen Gleichgewicht. Ebenso ist überkaltetes Wasser für Änderungen der Temperatur und der Lage im metastabilen Gleichgewicht; bringt man aber ein Stückchen Eis hinzu, so entsteht ein labiles Gleichgewicht, und das überkaltete Wasser sucht den stabileren Zustand als Eis auf. Auch hier ist, wie beim Knallgase, die Wirkung auf die unmittelbar angrenzenden Teilchen beschränkt und pflanzt sich nur successive fort.

---

## Zweites Buch.

# Elektrochemie.

---

### Erstes Kapitel. Geschichte der Elektrochemie.

1. **Vorgeschichte.** Obwohl eine fortlaufende und zusammenhängende Wechselwirkung zwischen den Erkenntnissen auf dem elektrischen und dem chemischen Gebiete nicht älter ist, als dieses Jahrhundert, in dessen ersten Jahren sie begann, sind doch schon früher wenigstens einzelne Thatsachen bekannt gewesen, welche chemische Vorgänge betrafen, die durch elektrische bedingt sind. Freilich genügten auch die geringen Elektrizitätsmengen, welche durch die alten Elektrisiermaschinen in Bewegung gesetzt wurden, nur selten zur Hervorbringung bemerkbarer chemischer Wirkungen.

Die älteste derartige Nachricht, welche ich aufgefunden habe, ist die vom Pater Beccaria<sup>1)</sup> um die Mitte des vorigen Jahrhunderts beobachtete „Revivification“ einiger Metalle aus ihren Kalken durch Wirkung des verstärkten Funkens. So erhielt er Zink aus Zinkoxyd, auch Quecksilber aus Zinnober. An eine Verwertung dieser Beobachtung zur Aufklärung der Gesetze chemischer oder elektrischer Erscheinungen wurde von ihm nicht gedacht, ebensowenig wie von Priestley selbst bei Gelegenheit seiner Entdeckung<sup>2)</sup>, dass Luft durch elektrische Entladungen in eine Säure verwandelt wird. Da er auf Grund seiner theoretischen Vorstellungen voraussetzte, dass diese Säure Kohlensäure sein müsste, fand er sie auch, und erst den sorgsamsten Beobachtungen von Cavendish<sup>3)</sup>

---

<sup>1)</sup> Nach Priestley, *Gesch. der Elektrizität*. Deutsch von Kränitz, Berlin 1772, S. 185.

<sup>2)</sup> *Exper. and obs. on var. kinds of air*. Manchester 1775, Bd. I.

<sup>3)</sup> *Phil. trans.* 75, B. 372. 1775.



verdanken wir die richtige Erkenntnis, dass Salpetersäure und salpetrige Säure entstehen.

Van Marum<sup>1)</sup> beobachtete mittels der Riesenelektrisiermaschine des Teylerschen Museums zu Harlem, dass eine Anzahl Gase durch den Funken verändert werden, ebenso untersuchte er die Zerstäubungs- und Verbrennungserscheinungen von Metalldrähten durch die elektrische Entladung. Hier lässt sich zuerst ein Versuch nachweisen, die elektrischen Erscheinungen zur Entscheidung über chemische Probleme heranzuziehen. Um jene Zeit hatte soeben der Kampf zwischen der Phlogiston- und der Sauerstofftheorie begonnen; und von Marum zog mit Recht die von ihm festgestellte Thatsache, dass die Metalle in Stickstoff zwar zerstäubt, nie aber „verkalkt“ werden, als einen gewichtigen Grund zu gunsten der antiphlogistischen Anschauungen heran, ebenso dass Quecksilber sich unter dem Einfluss des Funkens unter Sauerstoff verkalkt.

Sehr wichtig wurde für diese Frage die Zerlegung des Wassers durch den Funken, welche van Marum gleichfalls beobachtete; von den Zersetzungsprodukten konnte er aber nur den Wasserstoff nachweisen. Der Nachweis beider Bestandteile gelang erst Paets van Trostwijk und Deimann im Jahre 1789<sup>2)</sup>, deren Versuche bald darauf mehrfach bestätigt wurden. Über die Rolle der Elektrizität bei diesen Vorgängen wurden indessen nur unbestimmte Vermutungen geäußert; Deimann und van Trostwijk glauben, dem Licht des Funkens sowohl die Ursache der Zersetzung des Wassers wie die der Bildung der Salpetersäure zuschreiben zu dürfen.

2. **Galvani und Volta.** Um die Zeit jener Versuche (1791) veröffentlichte A. Galvani seine Entdeckung, dass die präparierten Hintersehenkel eines Frosches beim Stattfinden einer elektrischen Entladung in der Umgebung sich bewegen. Die Entdeckung erregte ungemeines Aufsehen, nach dem Urteile Alexander Voltas<sup>3)</sup> aber ohne Grund, da die beiden Thatsachen, auf denen sie beruht, nämlich das Zucken frisch getöteter tierischer Teile bei elektrischen Schlägen, die durch sie hindurchgehen, sowie das Eintreten elektrischer Vorgänge in Leitern, welche in der Nähe sich entladender elektrischer Konduktoren sich befinden, bereits wohl bekannt waren. Das wesentliche in Galvanis Beobachtungen besteht nach Volta darin, dass sich das Froschpräparat als ein äusserst empfindliches Elektroskop erweist, mittels dessen sich Elektrizitätsmengen nachweisen lassen, welche sich anderen Hilfsmitteln entziehen.

<sup>1)</sup> Verhoud. van de Teylers. 2. Gen. 8. 1785 u. ff.

<sup>2)</sup> Delametherie, *Observ. sur la physique etc.* 35, 169. 1789. — *Grens Journ. d. Physik* 2, 130. 1790.

<sup>3)</sup> *Phil. trans.* 1793, I, S. 10.

Galvani hatte bei seinen Untersuchungen insbesondere gefunden, dass die Zuckungen des Froschschenkels auffallend leicht auftraten, wenn Muskel und Nerv desselben mit metallischen „Ableitern“ versehen waren, und zwar erwiesen sich Ableiter von verschiedenen Metallen wirksamer, als solche von gleichen. Mit ersteren konnten auch ohne Entladungen in der Nähe Zuckungen erhalten werden, und Galvani schloss daraus auf das Vorhandensein einer „tierischen Elektrizität“, welche auf diese Weise zu Tage trete. Hier setzen Voltas Arbeiten ein; er erkannte, dass es sich hier um eine allgemeine elektrische Erscheinung handelt, welche jedesmal auftritt, wenn zwei verschiedene Metalle und ein „feuchter Leiter“ miteinander in Berührung gesetzt werden.

Dieser fundamentale Punkt wurde alsbald in seiner Bedeutung gewürdigt und seinen quantitativen Verhältnissen nach untersucht. Zugleich mit einigen Mitteilungen Pfaffs<sup>1)</sup> über die verschiedene Wirksamkeit der metallischen Leiter teilte Volta in seinem dritten Brief an Aldini und Vasalli<sup>2)</sup> eine Tabelle gleichen Inhalts mit. Indessen geht er erst später, von 1796 ab, in seinen Briefen an Gren näher auf die Gesetze des von ihm entdeckten Erscheinungsgebietes ein<sup>3)</sup> und formuliert dieselben folgendergestalt:

„Um also bei Fröschen Kontraktionen . . . zu erregen, ist es schlechterdings notwendig, dass sich zwei verschiedene Metalle oder Leiter der ersten Klasse auf einer Seite untereinander berühren oder einen heterogenen zusammengesetzten Metallbogen bilden, während sie mit ihren gegenüberstehenden Enden den oder die Leiter der zweiten Klasse berühren und zwischen sich fassen, die den anderen Bogen bilden.“

Volta ging nun zu der wichtigen Frage über, an welcher oder welchen der drei Berührungsstellen die Elektrizitätserregung stattfindet. Er hebt ausdrücklich hervor, dass er zuerst geneigt war, sie an die Berührungsstelle der Metalle mit den Flüssigkeiten zu verlegen, namentlich da man aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten wirksame Zusammenstellungen erzeugen kann. Aber elektroskopische Versuche mittels seines Kondensators, sowie mittels des Duplikators von Nicholson brachten ihn zu der Überzeugung, dass der grösste Teil der Wirkung an der Berührungsstelle der verschiedenen Metalle stattfindet. Es ist dies der Beginn eines der folgenreichsten Irrtümer in der Elektrochemie.

<sup>1)</sup> Über tierische Elektrizität und Reizbarkeit, Leipzig 1795.

<sup>2)</sup> Brugnatelli, Giornale Fisico-Medico 1794, II, 248.

<sup>3)</sup> Grens Neues Journ. d. Physik 3, 479. 1796; Ritter, Beitr. zur näheren Kenntnis des Galv. I, 3. Jena 1802.

**3. Gleichzeitige Forscher.** Die von Galvani und Volta beobachteten Erscheinungen beschäftigten die zeitgenössischen Gelehrten in hohem Grade. Zunächst war der von Galvani gegebene Gesichtspunkt, dass es sich hier um einen Einblick in die Geheimnisse der Lebensthätigkeit handele, so massgebend für die Auffassung der Thatsachen, dass noch 1799 Ritter mit gesperrter Schrift, also als wichtige Entdeckung, den Satz drucken liess<sup>1)</sup>: „Auch in der anorganischen Natur ist der Galvanismus wirksam.“ Seine Versuche, die ihn zu diesem Ausspruch gebracht hatten, bestanden in folgendem. Auf eine Glasplatte wurde etwas Wasser gebracht, und in dieses wurden zwei Stäbe von verschiedenem Metall, etwa Zink und Silber, gestellt. Solange beide Stäbe ohne Berührung waren, oxydierte sich das Zink nicht wesentlich, sehr merklich aber, wenn beide in metallische Berührung gebracht wurden. Es ergab sich alsbald, dass von Asch und Humboldt<sup>2)</sup> schon 1795 ähnliche Beobachtungen gemacht waren, und Fabroni<sup>3)</sup> sprach sich 1800 dahin aus, dass alle Elektrizitätserregungen bei der Verbindung von metallischen und flüssigen Leitern in chemischen Wirkungen zwischen beiden ihre Ursache haben, so dass der chemische Vorgang das Primäre, die galvanische Wirkung die Folge des chemischen Vorganges, und nicht etwa seine Ursache sei.

Damit war gegen Voltas Auffassung ein Gegensatz gegeben, welcher während der ganzen späteren Entwicklung des Galvanismus bestehen blieb und auch heute noch nicht ganz erledigt ist. Denn wenn auch Voltas ursprüngliche Anschauung gegenwärtig völlig verlassen ist (Volta hielt es für möglich, wirksame Zusammenstellungen aus Metallen allein zu finden), so bestehen gegenwärtig immer noch Zweifel über das Vorhandensein und den Betrag der an den verschiedenen Berührungsstellen anzunehmenden elektromotorischen Kräfte. Fabronis Anschauung ist aber gegenwärtig insofern völlig durchgedrungen, als niemand mehr die chemischen Vorgänge als die Energiequelle der entsprechenden elektrischen Vorgänge leugnet.

**4. Die Voltasche Säule.** Die chemischen Wirkungen des einfachen galvanischen Elements waren gering und nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Infolgedessen wurde der Zusammenhang der galvanischen Erscheinungen mit den chemischen wohl gelegentlich erörtert, aber nur von einzelnen Forschern als notwendig angesehen. Eine

<sup>1)</sup> Gilb. 2, 80. 1799.

<sup>2)</sup> Humboldt, Über die gereizte Muskel- und Nervenfasern I, 472.

<sup>3)</sup> Journ. de Phys. 6, 384. — Gilb. 4, 428. 1800.

wesentliche Änderung der Sachlage trat aber ein, als Volta seine Säule entdeckte, und alsbald Nicholson und Carlisle<sup>1)</sup>, welche seine Versuche wiederholten, die Fähigkeit derselben beobachteten, „Wasser“ zu zerlegen. Alsbald wurden allerorten Säulen gebaut und verschiedenartige Stoffe zwischen die Poldrähte gebracht. In vielen Fällen trat Zersetzung ein, und zwar immer in dem Sinne, dass an dem Drahte Wasserstoff erschien, oder Reduktionswirkungen eintraten, von dem aus gerechnet das an den nächsten feuchten Leiter grenzende Metall Zink war, während der andere Poldraht Sauerstoff hergab oder oxydierend wirkte. Gleichzeitig wurde am letzteren die Flüssigkeit sauer, am ersten alkalisch.

Dieser Thatbestand ist zunächst von Nicholson und Carlisle selbst, sodann von Cruikshank<sup>2)</sup> festgestellt worden. Letzterer fand insbesondere, dass Metallsalze am Zinkpol reduziert wurden, eine Wirkung, die er dem zunächst entwickelten Wasserstoff zuschrieb, und gab folgende Theorie der Erscheinungen. Der galvanische Strom kann im oxydierten und desoxydierten Zustande bestehen. Beim Übergang aus dem Poldraht in sauerstoffhaltige Flüssigkeiten bemächtigt er sich des Sauerstoffs, geht in oxydiertem Zustande zu dem anderen Poldraht, wo er seinen Sauerstoff wieder verliert oder desoxydiert wird, wobei der Sauerstoff entweder frei wird oder Oxydationswirkungen ausübt<sup>3)</sup>. Es ist dies eine bemerkenswerte Vorausnahme eines Theiles von Faradays späterer Entdeckung, dass der Strom im flüssigen Leiter nur unter gleichzeitiger Bewegung ponderabler Materie erfolgt.

Die übrigen, überaus zahlreichen Versuche jener Zeit über die chemische Wirkung der Voltaschen Säule haben keinen erheblichen Fortschritt gemacht. Obwohl fast jeder, der ein Dutzend Silberthaler entbehren konnte, sich damals eine Säule baute und ihre Wirkungen probierte, lässt sich aus der massenhaften Litteratur über diesen Gegenstand nichts von Erheblichkeit entnehmen. Es wurden alle möglichen Dinge zwischen die Poldrähte gebracht, und die unmöglichsten Erscheinungen als beobachtet erzählt, ohne dass ein Fortschritt von Belang erzielt wurde. Ein solcher war zwei grossen Männern vorbehalten, welche um jene Zeit ihre wissenschaftliche Laufbahn begannen, Humphry Davy und Jakob Berzelius.

**5. Humphry Davy.** Noch als „Oberaufseher des pneumatischen Instituts“ begann H. Davy<sup>4)</sup> seine Untersuchungen über die Zersetzung

<sup>1)</sup> Nicholson's Journ. of nat. phil. 4, 179. 1800.

<sup>2)</sup> Nicholson's Journ. 4, 187. — Gilb. 6, 360. 1800.

<sup>3)</sup> Nicholson's Journ. 4, 254. — Gilb. 7, 88. 1801.

<sup>4)</sup> Nicholson's Journ. 4, 275. 326. — Gilb. 7, 114. 1801.

chemischer Verbindungen durch den galvanischen Strom, welche ihn bald in die erste Reihe der Entdecker auf diesem vielbearbeiteten Gebiete stellten. Er ist in seiner Hauptarbeit von einer verhältnismässig untergeordneten Aufgabe ausgegangen. Verschiedene Autoren hatten die Entstehung von Säuren und Basen aus „reinem“ Wasser behauptet. Um die Ursache dieses Widerspruches mit allen anderen chemischen Erfahrungen aufzuklären<sup>1)</sup>, begann Davy eine Reihe von ausserordentlich scharfsinnigen Untersuchungen, durch welche er, nachdem er zunächst die fraglichen Erscheinungen auf das Vorhandensein minimaler Salzmengen auch im „reinen“ Wasser (aus den Gefässen u. s. w. stammend) zurückgeführt hatte, in schnellen Schritten weiter bis zur Isolierung der Alkalimetalle gelangte.

Den glänzenden Erfolgen seiner Experimentaluntersuchungen entsprach nicht der Einfluss, welchen die theoretischen Anschauungen, die er sich gebildet hatte, auf die Zeitgenossen und die Zukunft erlangt haben. Diese Anschauungen sind kurz die folgenden.

Aus elektroskopischen Versuchen über das Zeichen der Elektrizität, welche Säuren und Basen in Berührung mit Metallen annehmen, die er aber nie ausführlich mitgeteilt zu haben scheint, zog Davy den Schluss, dass im allgemeinen verschiedene Stoffe bei ihrer Berührung verschiedene elektrische Ladungen annehmen. Auch die verschiedenen Atome haben nach seiner Annahme dieselbe Eigenschaft; sie laden sich bei ihrer Wechselwirkung mit entgegengesetzten Elektrizitäten, und ziehen sich infolgedessen gegenseitig an. Je nachdem die Unterschiede der Ladung grösser oder kleiner sind, erweist sich auch die chemische Verwandtschaft in demselben Sinne verschieden<sup>2)</sup>. Mit steigender Temperatur hatte Davy die elektroskopische Spannung durch Berührung steigend gefunden; daher nimmt er an, dass die chemische Verwandtschaft mit steigender Temperatur wächst.

Somit sind die Erscheinungen der Elektrizitätserregung durch Berührung und die der chemischen Verwandtschaft nicht so aufzufassen, als sei die eine eine Folge der anderen, sondern beide erscheinen als zwei Seiten desselben Vorganges. Auch darüber ist sich Davy klar, dass durch die blosse Berührung kein dauernder Strom zu erzeugen ist; ein solcher lässt sich ohne entsprechenden chemischen Vorgang nicht herstellen; zur Herstellung der elektrischen Spannung aber erachtet er die Berührung als ausreichend.

---

<sup>1)</sup> Gilb. 28, 1 u. 161. 1808. — Bakerian Lecture der Roy. Soc. for 1806.

<sup>2)</sup> Vgl. insbesondere Elem. of Chem. Philos. 1812.

Der Vorgang der Zerlegung durch den elektrischen Strom erscheint nach dieser Anschauung als eine Zurückversetzung der an den Polen erscheinenden Elemente in den unelektrischen Zustand, welchen sie vor dem chemischen Vorgange besaßen. Der positive Pol zieht die negativ geladenen Atome an, befreit sie durch Sättigung von ihrer negativen Elektrizität und lässt sie frei, und ähnlich ist es am negativen Poldraht. Es sammeln sich also an jedem Pol diejenigen Elemente, welche die entgegengesetzte elektrische Ladung haben.

Die Davysche Theorie ist niemals zur Vorherrschaft gelangt; sie wurde zunächst durch die alsbald zu besprechende Theorie von Berzelius verdrängt, welche zwar physikalisch viel schlechter begründet war als ihre Rivalin, dagegen aber den Vorzug hatte, zu einer übersichtlichen und für jene Zeit in höchstem Masse zweckentsprechenden Systematik der chemischen Verbindungen zu führen. Doch werden die ihr zu Grunde liegenden Anschauungen noch gegenwärtig von vielen geteilt; hat doch beispielsweise Helmholtz seine Vorstellungen über diese Verhältnisse unter Berücksichtigung der inzwischen erfolgten Entdeckungen im wesentlichen an die von Davy angeschlossen.

6. **Jakob Berzelius.** In der gemeinsam mit Hisinger veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup>, fast die erste, mit welcher Berzelius an die Öffentlichkeit trat, liegt die ganze Richtung seines künftigen theoretischen Denkens beschlossen. Anknüpfend an die Versuche von Nicholson und Carlisle, sowie von Cruikshank stellen sie als ein allgemeines Resultat hin, dass die Salze durch den Strom in Säuren und Basen zerlegt werden, und formulieren im übrigen folgende Sätze.

a) Die chemischen Verbindungen werden durch den elektrischen Strom zerlegt, und ihre Verbindungen sammeln sich an den Polen an.

b) Zum negativen Pol gehen die brennbaren Stoffe, die Alkalien und Erden; zum positiven der Sauerstoff, die Säuren, die oxydierten Stoffe. Der Stickstoff des Ammoniaks geht z. B. nach dem negativen, der der Salpetersäure zusammen mit dem Sauerstoff nach dem positiven Pole.

c) Die Zerlegung von Gemengen erfolgt im zusammengesetzten Verhältnis der Verwandtschaft ihrer Bestandteile und der Grösse ihrer Berührungsfläche.

d) Die absoluten Grössen der Zerlegung verhalten sich wie die Mengen der Elektrizität, und diese wachsen mit der Berührungsfläche zwischen dem Metall und dem feuchten Leiter.

<sup>1)</sup> Aft. i. Fysik, Kemi och Miner. Stockholm 1806. — Gilb. 27, 270. 1807.

e) Die absolute Grösse der Zersetzung ist proportional der elektrischen Leitfähigkeit.

f) Die chemischen Vorgänge bei der Zerlegung hängen ab erstens von der Verwandtschaft der Bestandteile zu den Poldrähnen, zweitens von der gegenseitigen Verwandtschaft der Bestandteile, drittens von der Kohäsion der entstehenden Verbindungen.

Um sich von diesen Erscheinungen Rechenschaft zu geben, macht Berzelius die Hypothese, dass jedes Atom elektrische Ladungen von verschiedenem Betrage enthalte, und zwar im allgemeinen beide Elektrizitäten in polarer Anordnung. Er lässt also die Atome nicht erst, wie Davy, bei der Berührung oder Wechselwirkung elektrisch werden, sondern sie sind es von vornherein in einem von ihrer Natur abhängigen Betrage.

Die entgegengesetzten Elektrizitäten, welche sich an jedem Atom vorfinden, sollen nun nicht in gleicher Menge vorhanden sein, sondern es kann die eine oder die andere vorwiegen, wodurch elektrochemisch indifferente, vorwiegend positive und vorwiegend negative Atome bestehen. Die chemischen Vorgänge bestehen nur darin, dass entgegengesetzt elektrische Atome sich anziehen; bei ihrer Vereinigung findet ein Ausgleich der elektrischen Ladungen statt, wobei die Begleiterscheinungen einer solchen Entladung, Wärme und Licht, als Begleiterscheinungen des chemischen Vorganges auftreten.

Mit der ihm in jüngeren Jahren eigenen besonnenen Selbstkritik macht sich hier Berzelius selbst den Einwurf, dass nach dem Ausgleich der Elektrizitäten die Ursache der gegenseitigen Anziehung der Atome wegfalle, und für diese ein Grund zum ferneren Zusammenbleiben nicht angegeben werden kann. Der Einwurf ist fundamental, und man kann nicht sagen, dass gelegentlich spätere Versuche, ihn zu beseitigen, die Sache besser gemacht hätten. Dieser Bestandteil der Theorie ist also jedenfalls unhaltbar. Berzelius liess sich das wenig anfechten, denn er brauchte seine elektrochemische Theorie weder zur Aufklärung elektrischer, noch chemischer Vorgänge, sondern nur zu Zwecken der Systematik. Da sie diesen vorzüglich entsprach, hat diese vom physikalischen Standpunkt aus unsinnige Theorie durch viele Jahre unbestritten geherrscht und ist schliesslich auch nicht an ihren physikalischen, sondern an ihren systematischen Schwächen zu Grunde gegangen.

7. **Michael Faraday.** Die beiden elektrochemischen Theorien von Davy und Berzelius waren nicht die einzigen, welche ihrer Zeit aufgestellt wurden, wohl aber die einzigen, welche allgemeinere Beachtung fanden und auf die Arbeiten und Anschauungen der Mitforscher Ein-

fluss hatten. Inzwischen wogte seit Volta und Fabroni der Streit zwischen der Kontakttheorie und der chemischen Theorie der elektrischen Erregung auf das lebhafteste hin und her, und zwar um so lebhafter, als es nicht gelingen wollte, entscheidende Gründe für oder wider die eine oder andere Anschauung beizubringen. Als Hauptpunkt der Frage erwies sich bald die nach dem Sitz der elektrischen Differenz in dem einfachen Element Zink, Kupfer, Flüssigkeit, Zink; die Voltaisten verlegten sie an die Berührungsstelle Zink, Kupfer, die Anhänger der chemischen Theorie an die Stellen Kupfer, Flüssigkeit und Flüssigkeit, Zink. Indessen gelang es nicht, ein Verfahren zu finden, um irgend eine dieser elektrischen Erregungen rein und unbeeinflusst von anderen möglichen „Kontaktkräften“ kennen zu lernen, und das so oft angekündigte experimentum crucis, der entscheidende Versuch für die eine oder die andere Anschauung, erwies sich in jedem Falle als angreifbar.

Von Arbeiten über die Frage der Identität oder Verschiedenheit der auf verschiedene Art entstehenden Elektrizität ausgehend, hat sich in den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts M. Faraday<sup>1)</sup> mit den Mitteln beschäftigt, Elektrizitätsmengen zu messen, und zu diesem Zwecke anfangs die Zersetzung des Jodkaliums benutzt. Bei der Prüfung, ob die galvanische Zerlegung eines unter Zersetzung leitenden Stoffes, wie z. B. verdünnte Schwefelsäure, mit der elektrischen Grösse in Beziehung stände, welche durch die Abweichung der Magnetnadel mittels eines um sie geleiteten elektrischen „Stromes“ gemessen wird, fand er, dass beide einander proportional sind.

Aus den späteren systematischen Darlegungen werden wir ersehen, dass die Grösse, um deren Messung es sich hier handelt, die Kapazitätsgrösse der elektrischen Energie ist, welche man die Elektrizitätsmenge zu nennen pflegt. Das von Faraday gefundene Gesetz lautet demnach: Bei der Zerlegung eines Stoffes durch den elektrischen Strom ist die zerlegte Menge proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge.

Ausser diesem ersten Teil des später nach ihm benannten elektrochemischen Grundgesetzes entdeckte Faraday alsbald noch einen zweiten. Wenn derselbe Strom durch eine Anzahl hintereinander geschalteter zersetzbarer Leiter von verschiedener Art geführt wurde, so ergab sich, dass die gleichzeitig ausgeschiedenen Mengen der verschiedenen Stoffe im Verhältnis der chemischen Äquivalente stehen.

<sup>1)</sup> Experimental researches in Electricity by M. Faraday. 1831—1838. 2 Vols. London 1849.



8. Fortsetzung. Da es ein grosses Interesse gewährt, die Gestalt kennen zu lernen, in welcher wichtige Verallgemeinerungen zuerst an das Licht gelangen, so teile ich hier den Wortlaut aus Faradays Abhandlung<sup>1)</sup> mit, welche er nach seiner Gewohnheit unmittelbar unter der experimentellen Arbeit niedergeschrieben hatte. Es handelte sich, wie erwähnt, um den Nachweis der Gleichheit der Maschinenelektrizität und der Voltaschen; Faraday hatte ermittelt, dass, wenn er eine beliebige Batterie Leydner Flaschen durch dreissig Drehungen seiner Elektrisiermaschine lud, die Entladung dieser Elektrizitätsmenge durch sein Galvanometer eine Ablenkung von  $5\frac{1}{8}$  Strichen hervorbrachte. Dieselbe Ablenkung ergab ein Element aus einem Zink- und einem Platindraht von je  $\frac{1}{18}$  Zoll Dicke, welche  $\frac{6}{8}$  Zoll tief in eine Flüssigkeit aus einem Tropfen Schwefelsäure in fünf Unzen Wasser während  $\frac{9}{150}$  Minute (8 Schläge der benutzten Uhr) tauchten. Um nun zu prüfen, ob gleichen Ablenkungen des Galvanometers gleiche chemische Wirkungen entsprechen, verfuhr er folgendermassen:

„Ein Platindraht von  $\frac{1}{12}$  Zoll Durchmesser und 260 g Gewicht wurde am Ende eben gemacht, so dass er eine ebene Kreisfläche von gleichem Durchmesser wie der Draht aufwies; dieser wurde abwechselnd mit dem Konduktor der Maschine oder dem Voltaschen Apparat so verbunden, dass er stets den positiven Pol bildete und eine senkrechte Stellung einnahm, in der er mit seinem ganzen Gewicht auf dem anzuwendenden Prüfungspapier ruhte. Das Prüfungspapier befand sich seinerseits auf einem Platinspatel, welcher entweder mit Ableitung (der Maschine) oder mit dem negativen Draht des Voltaschen Apparates in Verbindung stand, und war aus vier Lagen gebildet, die stets in gleicher Weise mit einer normalen Lösung von Jodkalium befeuchtet waren.

„Wenn der Draht mit dem ersten Konduktor der Maschine verbunden war und der Spatel mit der Ableitung, so hatten zehn Drehungen der Maschine eine solche zersetzende Kraft, dass sie einen blassen runden Fleck von Jod vom Durchmesser des Drahts hervorbrachten; zwanzig Drehungen bewirkten einen viel dunkleren Fleck, und dreissig Drehungen bewirkten einen dunkelbraunen Fleck, welcher bis zur zweiten Papierlage durchdrang. Der Unterschied der Wirkung, welcher durch zwei oder drei Drehungen mehr oder weniger hervorgebracht wurde, konnte mit Leichtigkeit erkannt werden.

„Der Draht und der Spatel wurden dann mit dem Voltaschen Apparat verbunden, wobei auch das Galvanometer in den Kreis ge-

<sup>1)</sup> Exper. res., III. Ser., No. 373. 1832,

geschlossen war, und nachdem eine stärkere Säure aus Salpetersäure und Wasser bereitet worden war, wurde der Voltasche Apparat so weit eingetaucht, dass er eine dauernde Ablenkung der Nadel von  $5\frac{1}{3}$  Strichen gab; das vierfache befeuchtete Papier war wie früher eingeschaltet<sup>1)</sup>. Indem nun das Ende des Drahtes an verschiedene Stellen des Prüfungspapieres gebracht wurde, wurde die Wirkung des Stromes für fünf, sechs, sieben und mehr Schläge der Uhr beobachtet und mit der der Maschine verglichen. Unter vielfachem Wechsel und Wiederholung des Versuches wurde beständig gefunden, dass dieser Normalstrom Voltascher Elektrizität für die Dauer von acht Schlägen der Uhr in seiner chemischen Wirkung dreissig Drehungen der Maschine gleich kam; achtundzwanzig Drehungen der Maschine waren sichtlich zu wenig. . . .

„Es folgt auch hieraus für diesen Fall elektrochemischer Zersetzung, und es ist für alle solche Fälle wahrscheinlich, dass die chemische Kraft ebenso wie die magnetische direkt proportional der absoluten Menge der Elektrizität ist, welche durchgeht.“

Faraday versäumte nicht, dass grosse und allgemeine Gesetz, dessen erste Spuren er hier gefunden hatte, einer ausgedehnten Untersuchung zu unterwerfen. In der siebenten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen (1834) zeigte er, dass verdünnte Schwefelsäure oder, wie er sich ausdrückte, „Wasser, welches durch einen Zusatz von Schwefelsäure besser leitend gemacht war,“ stets eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportionale Menge Knallgas entwickelte, unabhängig von der Stärke des Stromes, der Grösse der Elektroden, der Zusammensetzung der Flüssigkeit und von der Temperatur. Ferner wurde dieselbe Menge Wasserstoff erhalten, ob Schwefelsäure oder Salzsäure der Zersetzung unterworfen wurde, woraus sich alsbald ergab, dass die gleiche Elektrizitätsmenge äquivalente Mengen verschiedener Stoffe zersetzte. Dieses Ergebnis wurde alsbald weiter geprüft, zunächst an Zinnchlorür. In einem Versuch (No. 791) wurden 3.2 g Zinn abgeschieden, während gleichzeitig 3.85 Kubikzoll Knallgas aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurden, entsprechend einem Gewicht von 0.497 g. Berechnet man aus diesem das Äquivalentgewicht des Zinns, so folgt 57.9, während aus dem Atomgewicht 118 das Äquivalent 59 sich ergibt. Weitere Versuche mit Bleichlorid (No. 794), mit Bleioxyd (No. 797) führten zu ähnlichen Ergebnissen, ebenso eine Anzahl weiterer und mannigfaltig veränderter Versuche.

---

<sup>1)</sup> Die erhöhte Kraft der Voltaschen Batterie war natürlich erforderlich, um den schlechten Leiter, welcher nunmehr eingeschlossen war, auszugleichen.

9. Die elektrochemische Nomenklatur. In dem Bestreben, die elektrochemischen Erscheinungen frei von allen unbewiesenen Voraussetzungen darstellen zu können, hat Faraday eine Bezeichnungsweise geschaffen, welche sich alsbald allgemein eingeführt hat und bis jetzt im Gebrauch geblieben ist.

Die Gesamtheit der elektrolytischen Vorgänge führt zu dem Schluss, dass es sich bei der Wirkung der Voltaschen Säule auf zersetzbare Leiter um Bewegungen ponderabler Materie handelt, welche sowohl im Sinne der (positiven) Stromrichtung, wie im entgegengesetzten stattfinden. Die ponderablen Teilchen, welche sich bewegen, nannte Faraday Ionen (Wanderer), und zwar die im Sinne des positiven Stromes wandernden die Kationen, die im entgegengesetzten Sinne wandernden die Anionen. Der Stoff, welcher den Strom in solcher Weise leitet, ist ein Elektrolyt; der Vorgang selbst heisst Elektrolyse. Die Stellen, an welchen der Vorgang beginnt und endet, sind die, wo der Strom durch Leiter erster Klasse zu- und abgeführt wird; diese Leiter heissen Elektroden, und zwar diejenige, zu welcher sich die Kationen hinbegeben, die Kathode, die, an welcher die Anionen sich ansammeln, die Anode.

Faraday schuf diese Bezeichnungsweise insbesondere, um seine Überzeugung zum Ausdruck zu bringen, dass die Stromleitung im Elektrolyt und die Ausscheidung der Zersetzungsprodukte an den Elektroden zwei durchaus zu sondernde Erscheinungen sind. Über den Vorgang selbst äussert er sich folgendermassen<sup>1)</sup>.

„Ich denke mir die Effekte als entsprungen aus inneren, der in Zersetzung befindlichen Substanz angehörigen Kräften und nicht aus äusseren, wie sie betrachtet werden könnten, wenn sie unmittelbar von den Polen abhingen. Ich nehme an, die Wirkungen seien die Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in und neben der Bahn des Stromes liegenden Teilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der anderen zu wirken, demgemäss sie durch eine Reihe folgeweiser Zersetzungen und Wiederaussetzungen in entgegengesetzter Richtung fortgeführt und endlich an den in der Richtung des Stromes liegenden Grenzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden, und dieses in grösserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist. Ich glaube daher, es würde wissenschaftlicher sein und die That-sachen unmittelbarer bezeichnen, von dem zersetzt werdenden Körper

<sup>1)</sup> Exp. res. Nr. 524. — Pogg. 32, 435. 1834.

in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole, und demgemäss zu sagen, dass während der Zersetzung Sauerstoff, Chlor, Jod etc. zu dem negativen Ende, Wasserstoff, Metalle etc. zu dem positiven Ende der zersetzt werdenden Substanz übergeführt werden.“

Diese Anschauungen enthalten einen grossen Fortschritt in Bezug auf die Strombildung im Elektrolyt, die als untrennbar von der Bewegung der ponderablen Teilchen klar hingestellt wird. In Bezug auf die unhaltbare Annahme, dass der Strom auf den Elektrolyt zersetzend wirke, befindet sich Faraday indessen noch im Banne der überkommenen Ideen.

10. **Aufnahme und Entwicklung des Faradayschen Gesetzes.** Zu der Zeit, wo Faraday sein Gesetz entdeckte, waren die Kenntnisse der allgemeinen Gesetze der elektrischen Erscheinungen noch ziemlich unentwickelt, und die Entdeckung des Energiegesetzes erfolgte erst ein Jahrzehnt später. Es kann daher nicht Wunder nehmen, dass der eigentliche Inhalt dieses Gesetzes zuerst einigermassen verkannt wurde, und zwar, wie nicht in Abrede gestellt werden kann, zunächst durch den Entdecker selbst.

Die Form, in welcher Faraday sein Gesetz ausgesprochen hatte (S. 528), stellt eine Proportionalität zwischen der Elektrizitätsmenge und der „chemischen Kraft“ (chemical power) auf, welche die Zersetzung des Elektrolyts hervorruft, und dies ist der Punkt, welcher zunächst einen Widerspruch von seiten Berzelius' hervorrief. Während er in seinem Jahresbericht<sup>1)</sup> über diese Arbeiten und ihre Ergebnisse noch ziemlich indifferent berichtet, ohne indessen die Gelegenheit zu versäumen, auf verschiedene Punkte hinzuweisen, die ihm zweifelhaft erschienen, hat er sich später in seinem Lehrbuch<sup>2)</sup> auf das energischste gegen diesen Satz ausgesprochen, welcher zu Schlüssen führe, „die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden.“

Die Unzulässigkeit des Faradayschen Gesetzes lag für Berzelius in einem Irrtum, an dessen Entstehung Faraday nicht ohne Schuld war. Indem Berzelius nach seiner Theorie den Zusammenhang der Teile chemischer Verbindungen auf die gegenseitige Anziehung der in ihnen enthaltenen Elektrizitäten zurückführte, konnte er nicht zugeben, dass die Trennung dieser Bestandteile durch die gleiche „elektrische Kraft“ bewerkstelligt werden könne, da doch der Zusammenhalt in denselben

<sup>1)</sup> Berz. J. B. 15, 30—39. 1834.

<sup>2)</sup> Berz. Lehrb. d. Ch. 1, 99. 1843.

so sehr verschieden sei. Faraday seinerseits scheint in der That diese von Berzelius als unlogisch verworfene Anschauung gehabt zu haben, denn er formuliert sein Gesetz ausdrücklich dahin, dass die „chemische Kraft“ der Zersetzung durch den Strom der Elektrizitätsmenge proportional ist. Der Einwand von Berzelius wurde allerdings unwirksam, als die alsbald unternommenen Forschungen die völlige Genauigkeit des Faradayschen Gesetzes um so mehr erwiesen, je sorgfältiger die Bestimmungen durchgeführt wurden, die thatsächliche Schwierigkeit aber, welche für die Elektrizitätslehre jener Zeit in dem Einwand zur Geltung kam, war dadurch nicht gehoben.

Zwar hatte eben Ohm durch seine geniale Auffassung der elektrischen Erscheinungen den noch etwas unklaren Begriffen von Intensität und Quantität des elektrischen Stromes, mit denen Faraday noch haushalten musste, den genau definierbaren Inhalt gegeben, welchen wir jetzt mit den Worten Elektrizitätsmenge und elektrisches Potential verbinden, die Anwendung seiner Theorie drang aber nur langsam vor, und Faraday scheint nie von ihr Gebrauch gemacht zu haben. Noch weniger war zu jener Zeit, ein Decennium vor der Entdeckung des Energieprinzipes, eine klare Unterscheidung der Begriffe Kraft und Arbeit in Gebieten, welche nicht der Mechanik angehörten, zu erwarten. So blieb die Aufklärung, dass es sich bei dem Faradayschen Gesetze gar nicht um Kraft- oder Arbeitsbeziehungen handelt, sondern um ein stöchiometrisches Gesetz, ähnlich dem von Avogadro oder Dulong-Petit, einer viel späteren Zeit vorbehalten.

11. Die Konstitution der Elektrolyte. Der unmittelbare Augenschein, welcher das Auftreten von Säure und Basis an den Elektroden als häufigste Erscheinung bei der Elektrolyse ergab, hatte die ersten Forscher auf diesem Gebiete, insbesondere Davy und Berzelius zu der unbezweifelten Annahme geführt, dass diese Stoffe auch das unmittelbare Produkt der Elektrolyse seien, und es ist bereits dargelegt worden, wie Berzelius auf Grund dieser Anschauung sein elektrochemisches System entwickelte, in welchem freilich die Halogenverbindungen der Metalle eine wesentlich andere Stellung einnehmen mussten, als die sonst so ähnlichen Sauerstoffsalze, indem die ersten aus Metall und Halogen, die anderen aus Base (Oxyd) und Säure (Anhydrid) binär zusammengesetzt sein sollten. Berzelius hatte ursprünglich, um die Analogie zu retten, das Chlor als eine sauerstoffhaltige Verbindung und die Chlormetalle demgemäss als Sauerstoffsalze angesehen; als er dem Übergewicht der Gegengründe nachgeben und die Einfachheit des Chlors zugestehen musste, konnte er sich doch nicht zu der umgekehrten Anschauung entschliessen,

dass die Halogenverbindungen mit den Sauerstoffsalzen insofern übereinstimmen, als sie gleichfalls aus Metall und einem dem Halogen analogen Komplex bestehen, welcher den gesamten Sauerstoff und das daneben vorhandene Element enthält. Nicht dass Berzelius diese Anschauung, welche von Davy und Dulong vertreten wurde, nicht geprüft hätte. Er verwarf sie hauptsächlich, weil er es unbegreiflich fand, dass beispielsweise im Salpeter Kalium neben dem mit so grosser Verwandtschaft zum Kalium begabten Sauerstoff des Komplexes  $\text{NO}^3$  (oder nach damaliger Schreibart  $\text{NO}^6$ ) sollte bestehen können. So stark wirkten bei ihm dunkle Vorstellungen von der Fortexistenz der Elemente in ihren Verbindungen unter Beibehaltung der Eigenschaften, die sie in freiem Zustande besitzen. Es ist noch gegenwärtig von Belang, sich dieser Quelle des Irrtums bewusst zu werden, denn sie hat noch heute nicht aufgehört, verwirrend zu wirken.

Diese Anschauungen wurden indessen sowohl von rein chemischer, wie von elektrochemischer Seite als unhaltbar nachgewiesen. In seiner grossen und bahnbrechenden Arbeit über die Konstitution der organischen Säuren, in welcher die noch gegenwärtig geltenden Betrachtungsweisen festgelegt wurden, zeigte J. Liebig<sup>1)</sup> die Notwendigkeit, alle Säuren als Wasserstoffverbindungen aufzufassen, und die Unhaltbarkeit von Berzelius Einwänden dagegen. Insbesondere der oben dargelegten Schwierigkeit begegnete Liebig mit folgender Betrachtung. Das Cyan und das Schwefelcyan werden als völlig analog dem Chlor, Brom und Jod auch von Berzelius angesehen; folglich ist Rhodankalium ähnlich dem Chlorkalium zusammengesetzt und besteht aus Kalium und Rhodan,  $\text{SCN}$ . Hier ist also die Annahme unvermeidlich, dass Kalium als solches mit einem schwefelhaltigen Komplex verbunden ist, während es doch zum Schwefel kaum geringere Verwandtschaft hat, als zum Sauerstoff. Berzelius Einwand ist deshalb nicht stichhaltig, weil es sich hier wie beim Salpeter gar nicht um freies Kalium und dessen Eigenschaften handelt, sondern um verbundenes. Auch die Annahme, dass Rhodankalium ähnlich den Sauerstoffsalzen aus Schwefelkalium und einem niederen Schwefelcyan bestände, ist nicht durchführbar. Dann müsste auch Rhodansilber aus Schwefelsilber und Schwefelcyan bestehen; Rhodansilber wird aber durch Schwefelwasserstoff zersetzt und in Schwefelsilber und Rhodanwasserstoff übergeführt, welche Zersetzung unmöglich wäre, wenn das Rhodansilber schon Schwefelsilber enthielte.

12. Die Arbeiten von Daniell. Zu demselben Ergebnis, welches

---

<sup>1)</sup> L. A. 26, 113. 1838. — Klass. d. exakt. Wiss. Nr. 26. Leipzig 1891.

vom chemischen Standpunkt sich als unvermeidlich erwies, führt die Betrachtung der elektrolytischen Verhältnisse. Es ist das Verdienst Daniells<sup>1)</sup>, zuerst auf diesen Punkt hingewiesen zu haben. Der Hauptversuch bestand in der Elektrolyse eines Alkalisalzes, wie Natriumsulfat. Dass dabei die Flüssigkeit an der Kathode alkalisch, an der Anode sauer wird, war lange bekannt; Daniell stellte aber fest, dass erstens die gleichzeitig entwickelten Mengen Sauerstoff und Wasserstoff äquivalent denen waren, welche in einem eingeschalteten Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurden, und dass zweitens auch die Mengen freier Säure und freien Alkalis, welche sich an den Elektroden abgeschieden hatten, diesen Gasmengen äquivalent waren. Es schien somit, als hätte der Strom in diesem Falle die doppelte Wirkung gehabt: Zerlegung des Wassers und Zerlegung des Neutralsalzes, was dem Faradayschen Gesetz widerspricht. „Wir können nicht annehmen, dass nach Zersetzung des Wassers noch ein Überschuss von Kraft zur Zersetzung des Salzes vorhanden war. Vielmehr schliessen wir, dass bloss das schwefelsaure Natron zersetzt wurde, und zwar nicht in Säure und Alkali, sondern in ein Anion, bestehend aus einem Äquivalent Schwefel und vier Äquivalenten Sauerstoff, und ein Kation, nämlich Natrium; aus dem ersten wurde durch sekundäre Aktion an der Anode ein Äq. Schwefelsäure und eine Äq. Sauerstoff gebildet, aus dem letzteren an der Kathode ein Äq. Natron<sup>2)</sup> und ein Äq. Wasserstoff.“

Nach einigen weiteren Versuchen mit Ammoniaksalzen, welche ihm ergaben, dass in diesen das Kation  $\text{NH}^4$  angenommen werden müsse, schliesst Daniell: „Alle diese Ergebnisse stimmen vollkommen auf eine überraschende Weise mit zwei berühmten Hypothesen, mit der von Berzelius über die Natur des Salmiaks und der von H. Davy über die Natur der Säurehydrate und ihrer Salze. Ersterer gemäss besteht Salmiak aus Ammonium,  $\text{NH}^4$ , und Chlor, und zufolge der letzteren sind die wasserstoffhaltigen Sauerstoffsäuren wie die Wasserstoffsäuren binäre Verbindungen von Wasserstoff und einem Radikal, so dass z. B. die Schwefelsäure aus  $\text{SO}^4$  und H, und das schwefelsaure Natron aus  $\text{SO}^4$  und Na besteht, analog wie die Salzsäure  $\text{ClH}$  und das Kochsalz  $\text{ClNa}$  ist.“

Für die Radikale der Sauerstoffsäuren schlug Daniell Namen, wie Oxysulphion, Oxynitron etc. vor, die indessen nicht in Aufnahme gekommen sind.

Eine Fortsetzung dieser Arbeiten in Gemeinschaft mit W. A. Miller<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Pogg. Erg. 1, 565. 1842 aus Phil. trans. 1839, I, 97 und ib. 1840, I, 209.

<sup>2)</sup> Die Formel des Natriumsulfats schrieb Daniell  $\text{NaSO}^4$ .

<sup>3)</sup> Phil. Mag. 1844, I. — Pogg. 64, 18. 1845

hat die Untersuchung einer Anzahl Fälle mit komplizierteren Ionen, wie die des Blutlaugensalzes, des Rhodankaliums etc. zum Gegenstande. Neben einer Bestätigung und Erweiterung der früheren Ergebnisse wurden Beobachtungen gemacht, deren Aufklärung nicht völlig gelang; die Grundlagen dazu wurden erst viel später von Hittorf gefunden.

13. **Der Mechanismus der Elektrolyse.** Grotthuss. Die ersten Ideen über die Vorgänge bei der Einwirkung der Voltaschen Säule auf zersetzbare Flüssigkeiten waren ziemlich unklarer Natur. Bestenfalls kamen sie darauf hinaus, die elektrolytische Anziehung der elektrischen Ladungen, welche in den Poldrähten angehäuft waren, auf den Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers in Anspruch zu nehmen; daneben wurden aber Vorstellungen vielfach erörtert, nach welchen Wasserstoff aus Wasser plus positiver, Sauerstoff aus Wasser plus negativer Elektrizität bestehen sollte. Oder es wurden den Elektrizitäten unmittelbar oxydierende und reduzierende Eigenschaften beigelegt.

Eine grosse Schwierigkeit war bei diesen Versuchen zu überwinden: die Thatsache, dass an beiden Poldrähten die Zersetzung gleichzeitig eintritt, wenn auch lange Schichten von Flüssigkeit sich dazwischen befinden. H. Davy brachte diese Erscheinung dadurch zu besonders deutlicher Anschauung, dass er den Vorgang sogar durch den menschlichen Körper hindurch stattfinden liess. Waren die Poldrähte einer Voltaschen Säule in zwei gesonderte Gefässe mit Wasser getaucht, und verband er diese Gefässe dadurch, dass er einen Finger der einen Hand in eines, einen Finger der andern Hand in das andere dieser Gefässe tauchte, so traten Gasblasen an den Poldrähten auf. Es wurde hierdurch klar, dass jedenfalls nicht der Sauerstoff, welcher an einem Pole auftrat, aus demselben „Wasser“ stammen konnte, welches gleichzeitig den Wasserstoff am anderen Pole lieferte; wie aber ein solcher Vorgang überhaupt denkbar ist, zeigte erst C. J. T. Grotthuss<sup>1)</sup>.

Grotthuss äussert sich folgendermassen: „Die Voltasche Säule . . . ist ein elektrischer Magnet, in welchem jedes Element (d. h. jedes Plattenpaar) seinen positiven und negativen Pol besitzt. Die Betrachtung dieser Polarität führte mich auf die Idee, dass sich eine gleiche zwischen den Elementarmolekeln des Wassers herstellt, welche durch dasselbe elektrische Agens hervorgerufen wird; ich gestehe, dass dies für mich ein Lichtstrahl war.

<sup>1)</sup> Grotthuss legte seine Anschauungen in einer Abhandlung dar, die 1805 in Rom gedruckt wurde. In den *Annales de Chimie* 58, 54. 1806 wurde dieser Aufsatz wieder abgedruckt, ebenso in deutscher Übersetzung in den *Physisch-chemischen Schriften* des Verf. 1820.



„Nehmen wir somit an, dass in dem Augenblicke, wo sich Wasserstoff und Sauerstoff zu trennen beginnen, zwischen den beiden Stoffen, sei es durch Berührung oder durch Reibung, eine Teilung ihrer Elektrizität stattfindet, so dass der erste den positiven, der zweite den negativen Zustand annimmt; es folgt daraus, dass der Pol, von welchem fortwährend Harzelektrizität ausgeht, den Wasserstoff anziehen und den Sauerstoff abstossen wird, während der mit Gaselektrizität behaftete Pol den Sauerstoff anziehen und den Wasserstoff abstossen wird. Wenn daher der galvanische Strom eine Wassermenge durchsetzt, so wird jeder der beiden Bestandteile desselben von einer anziehenden und einer abstossenden Kraft getrieben, deren Wirkungscentren sich einander gegenüber befinden, und welche, indem beide in demselben Sinne wirken, die Zersetzung des Wassers veranlassen.

„Die Wirkung jeder Kraft ist bezüglich einer Wassermolekel, die sich auf dem Wege des galvanischen Stromes befindet, umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung, über welche sie sich bethätigt. Da aber die Entfernung einer zwischen beiden Wirkungscentren befindlichen Molekel, in Bezug auf das eine, nie kleiner werden kann, ohne sich infolgedessen bezüglich des anderen zu vergrössern, so wird jedes der beiden Elemente einer solchen Molekel von einer konstanten Kraft angetrieben, welche aus der Anziehungskraft und der Abstossungskraft resultiert.

„Die Wirkung der Abstossung ist, obwohl sie thatsächlich vorhanden ist, wegen der gegenseitigen Wirkung der in Berührung befindlichen Elementaratome, durch welche eine Wiederverbindung der von den galvanischen Polen abgestossenen bedingt wird, nicht merklich.

„Betrachten wir nunmehr eine bestimmte Menge Wasser, die aus Sauerstoff (mit — bezeichnet) und Wasserstoff (mit + bezeichnet) besteht. (Fig. 22.) In dem Augenblicke, wo man einen Strom von galvanischer Elektrizität auf dieses Wasser wirken lässt, macht sich die elektrische Polarität zwischen den Elementaratomen geltend, so dass diese das Komplement einer wirksamen Säule zu bilden scheinen. Gleichzeitig werden alle Sauerstoffatome auf dem Wege des Stromes eine Tendenz haben, sich

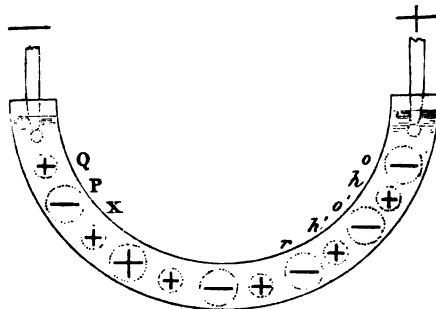


Fig. 22.

gegen den positiven Pol zu bewegen, während die auf demselben Wege befindlichen Wasserstoffatome zum negativen Pol zu gelangen suchen werden.

„Daraus folgt, dass, wenn die durch oh dargestellte Wassermolekel ihren Sauerstoff o an die Glaselektrizität des + Poles abgibt, ihr Wasserstoff alsbald von neuem durch die Ankunft eines anderen Atomes o' oxydiert wird, dessen Wasserstoff h' sich mit r verbindet, und so fort. Das gleiche findet, aber in entgegengesetztem Sinne, bezüglich der Wassermolekel QP statt, welche, indem sie ihren Wasserstoff Q der Harzelektrizität des Poldrahtes abtritt, durch die Ankunft des Atomes X alsbald rehydrogenisiert wird; und diese Folge von Zersetzungen und Wiedervereinigungen der Elemente des Wassers wird fort dauern, bis dieses vollkommen zersetzt ist.

„Es ist klar, dass während dieses ganzen Vorganges nur diejenigen Wassermolekeln zersetzt werden, welche sich an den Enden der Leitungsdrähte befinden, während alle dazwischen befindlichen gegenseitig abwechselnd ihre Bestandteile vertauschen werden, ohne ihre Beschaffenheit zu ändern. Ich schliesse daraus, dass, wenn es möglich wäre, einen Strom von galvanischer Elektrizität im Wasser derart herzustellen, dass er in diesem eine vollkommene Kreislinie beschriebe, alle in diesem Kreise belegenen Molekeln zersetzt und augenblicklich wieder neu gebildet werden würden; woraus folgt, dass dieses Wasser, obwohl es der galvanischen Wirkung unterworfen ist, doch immer Wasser bleiben würde.“

Diese Theorie war für ihre Zeit ein grosser Fortschritt; sie gab in vorzüglicher Weise von den damals bekannten Erscheinungen Rechenschaft und blieb über ein halbes Jahrhundert lang in ihrer unbestrittenen Stellung. Erst einer viel späteren Zeit war es vorbehalten, eine Unzulänglichkeit derselben zu entdecken.

14. **Clausius' Theorie der elektrolytischen Leitung.** Gegen die Auffassungsweise von Grotthuss wandte sich zuerst Clausius<sup>1)</sup>; indem er nachwies, dass das Verhalten der elektrolytischen Flüssigkeiten in bestimmter Beziehung ein ganz anderes ist, als es nach der Annahme sein müsste. Er schildert dieses Verhalten folgendermassen:

„Die erste Wirkung würde offenbar, sofern die Moleküle als drehbar vorausgesetzt werden, darin bestehen, alle Moleküle in gleicher Weise zu richten, indem die beiden entgegengesetzt elektrischen Bestandteile jedes Gesamtmoleküls sich nach den Seiten drehen würden, wohin sie durch die wirksame Kraft getrieben werden.

<sup>1)</sup> Pogg. 101, 338. 1857.

„Ferner würde die Kraft die zu einem Gesamtmolekül vereinigten Teilmoleküle zu trennen und nach entgegengesetzten Richtungen zu bewegen suchen, und wenn diese Bewegung einträte, so würde dadurch das positive Teilmolekül des einen Gesamtmoleküls mit dem negativen des folgenden zusammenkommen und sich mit ihm verbinden. Nun muss aber, um die einmal verbundenen Teilmoleküle zu trennen, die Anziehung, welche sie aufeinander üben, überwunden werden, wozu eine Kraft von bestimmter Stärke nötig ist, und dadurch wird man zu dem Schlusse geführt, dass, so lange die in dem Leiter wirksame Kraft diese Stärke nicht besitzt, gar keine Zersetzung der Moleküle stattfinden könne, dass dagegen, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Moleküle mit einem Male zersetzt werden müssen, indem sie alle unter dem Einflusse derselben Kraft stehen und fast gleiche Lage zu einander haben. In Bezug auf den elektrischen Strom kann man diesen Schluss, wenn man voraussetzt, dass der Leiter nur durch Elektrolyse leiten könne, so ausdrücken: So lange die im Leiter wirksame treibende Kraft unter einer gewissen Grenze ist, bewirkt sie gar keinen Strom, wenn sie aber diese Grenze erreicht hat, so entsteht plötzlich ein sehr starker Strom.

„Dieser Schluss widerspricht aber der Erfahrung vollkommen. Schon die geringste Kraft bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, und die Intensität dieses Stromes wächst nach dem Ohmschen Gesetz der Kraft proportional.

„Demnach muss die obige Annahme, dass die Teilmoleküle eines Elektrolyten in fester Weise zu Gesamtmolekülen verbunden sind, und diese eine bestimmte, regelmässige Anordnung haben, unrichtig sein. Man kann dieses Resultat noch allgemeiner folgendermassen aussprechen. Jede Annahme, welche darauf hinauskommt, dass der natürliche Zustand einer elektrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes positive Teilmolekül mit einem negativen fest verbunden ist, und dass ferner, um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen anderen überzuführen, welcher dem vorigen im wesentlichen gleicht und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, dass eine Anzahl positiver Teilmoleküle mit anderen negativen, als vorher, verbunden ist, auf diejenigen Moleküle, welche diese Veränderungen erleiden sollen, eine Kraft von bestimmter Stärke wirken muss — steht im Widerspruch mit dem Ohmschen Gesetze.“

Es ist sehr merkwürdig, dass Clausius aus diesen mit vollkommener Klarheit ausgesprochenen Prämissen nicht völlig die Schlüsse gezogen

hat, zu welchem sie berechtigen. Die Ursache davon liegt in dem starken Widerspruch, in welchem diese unmittelbar zu ziehenden Schlüsse mit den damals (und vielfach noch jetzt) üblichen Anschauungen über die Beschaffenheit der Stoffe stehen, welche die Elektrizität elektrolytisch leiten. Die von Clausius als Ersatz der Grotthuss'schen Anschauungen entwickelten Betrachtungen sind folgende:

„Denken wir uns nun in der elektrolytischen Flüssigkeit zunächst einmal ein einzelnes Teilmolekül, z. B. ein elektropositives, befindlich, von welchem wir voraussetzen wollen, dass sein elektrischer Zustand noch ganz derselbe sei, wie in dem Momente, wo es aus dem Gesamtmolekül ausgeschieden wurde. Ich glaube nun, dass, indem dieses Teilmolekül sich zwischen den Gesamtmolekülen umherbewegt, unter den vielen Lagen, die es annehmen kann, auch zuweilen solche vorkommen, in welchen es das negative Teilmolekül irgend eines Gesamtmoleküls mit stärkerer Kraft anzieht, als die, mit welcher die beiden zu dem Gesamtmolekül gehörigen Teilmoleküle, deren Lage zu einander auch nicht ganz unveränderlich ist, sich in diesem Augenblicke gegenseitig anziehen. Sobald es in eine solche getreten ist, verbindet es sich mit dem negativen Teilmolekül, und das bisher mit demselben verbundene positive Teilmolekül wird dadurch frei. Dieses bewegt sich ebenfalls allein umher und zerlegt nach einiger Zeit ein anderes Gesamtmolekül auf dieselbe Art u. s. f., und alle diese Bewegungen und Zersetzungen geschehen ebenso unregelmässig, wie die Wärmebewegungen, durch welche sie veranlasst werden.

„Betrachten wir ferner das Verhalten der Gesamtmoleküle untereinander, so glaube ich, dass es auch hier zuweilen geschieht, dass das positive Teilmolekül eines Gesamtmoleküls zu dem negativen eines anderen in eine günstigere Lage kommt, als jedes dieser beiden Teilmoleküle im Augenblicke gerade zu dem anderen Teilmoleküle seines eigenen Gesamtmoleküls hat. Dann werden sich jene beiden bisher fremden Teilmoleküle zu einem Gesamtmolekül verbinden, und die beiden dadurch frei werdenden Teilmoleküle (das negative des ersten und das positive des zweiten Gesamtmoleküls) werden sich entweder ebenfalls untereinander verbinden, oder, wenn die Wärmebewegung sie daran verhindern sollte, so werden sie sich unter die übrigen Gesamtmoleküle mischen und dort ähnliche Zersetzungen hervorbringen, wie sie vorher von einem einzelnen Teilmolekül beschrieben wurden.

„Wie häufig in einer Flüssigkeit solche gegenseitige Zerlegungen vorkommen, wird erstens von der Natur der Flüssigkeit abhängen, ob die Teile der einzelnen Gesamtmoleküle mehr oder weniger zusammenhängen,

zweitens von der Lebhaftigkeit der Molekularbewegung, d. h. von der Temperatur.

„Wenn nun in einer Flüssigkeit, deren Moleküle sich schon von selbst in einer solchen Bewegung befinden, wobei sie ihre Teilmoleküle in unregelmässiger Weise austauschen, eine elektrische Kraft wirkt, welche alle positiven Teilmoleküle nach einer, und alle negativen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so lässt sich leicht einsehen, welcher Unterschied dadurch in der Art der Molekularbewegung entstehen muss.

„Ein freies Teilmolekül wird dann nicht mehr ganz den unregelmässig wechselnden Richtungen, nach welchen es durch die Wärmebewegungen getrieben wird, folgen, sondern es wird die Richtung seiner Bewegungen im Sinne der wirksamen Kraft ändern, so dass unter den Richtungen der freien positiven Teilmoleküle, obwohl sie noch sehr unregelmässig sind, doch eine gewisse Richtung vorherrscht, und ebenso die negativen Teilmoleküle sich vorherrschend nach der entgegengesetzten Richtung bewegen. Ausserdem werden bei der Einwirkung eines Teilmoleküls auf ein Gesamtmolekül und bei der Einwirkung zweier Gesamtmoleküle aufeinander solche Zerlegungen, bei welchen die Teilmoleküle in ihren Bewegungen zugleich der elektrischen Kraft folgen können, erleichtert werden, und daher häufiger stattfinden, als ohne die Kraft, indem auch in Fällen, wo die Lage der Moleküle noch nicht günstig genug ist, dass die Zerlegung von selbst eintreten könnte, die Mitwirkung der elektrischen Kraft ihr Eintreten veranlassen kann. Umgekehrt solche Zerlegungen, bei denen die Teilmoleküle sich der elektrischen Kraft entgegen bewegen müssten, werden durch diese Kraft erschwert und dadurch seltener gemacht werden.

„Betrachtet man im Inneren dieser Flüssigkeit, während die elektrische Kraft wirkt, ein kleines, auf die Richtung der Kraft senkrechtes Flächenstück, so gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Teilmoleküle in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Teilmoleküle in negativer, als in positiver Richtung. Da nun für jede Art von Teilmolekülen zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Überschuss von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das vorige noch einfacher so ausdrücken: es geht eine gewisse Anzahl positiver Teilmoleküle in positiver, und eine Anzahl negativer Teilmoleküle in negativer Richtung durch das Flächenstück. Die Grösse dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich

zu sein, weil sie ausser von der treibenden Kraft, welche für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei den verschiedenartigen Teilchen aus mehreren Gründen verschieden sein kann.

„Diese entgegengesetzte Bewegung der beiden Arten von Teilmolekülen bildet den galvanischen Strom innerhalb der Flüssigkeit. Um die Stärke dieses Stromes zu bestimmen, ist es nicht nötig, die Anzahl der durch das Flächenstück gehenden positiven Teilmoleküle und die Anzahl der in negativer Richtung hindurchgehenden negativen Teilmoleküle einzeln zu kennen, sondern es genügt, wenn man die Summe beider Zahlen kennt. Mag man nämlich von der Vorstellung ausgehen, dass es zwei Elektrizitäten gebe, und dass ein negativ elektrisches Teilmolekül mit einer gewissen Quantität negativer Elektrizität begabt sei, oder von der Vorstellung, dass es nur eine Elektrizität gäbe, und dass ein negativ elektrisches Teilmolekül weniger Elektrizität besitze, als für den neutralen Zustand nötig ist, in beiden Fällen muss man annehmen, dass es zur Vermehrung eines galvanischen Stromes gleich viel beiträgt, ob ein positiv-elektrisches Teilmolekül sich nach der Richtung des Stromes, oder ob ein ebenso stark negativ-elektrisches Teilmolekül sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegt. Wenn wir also für den Fall, dass die Molekularbewegung der Art wäre, dass nur für die positiven Teilmoleküle ein Überschuss der Bewegung in einer Richtung stattfindet, und dass während der Zeiteinheit  $n$  positive Teilmoleküle in positiver Richtung durch das Flächenstück gingen, die dadurch bedingte Stromstärke mit  $C.n$  bezeichnen, so müssen wir dem entsprechend die bei einer Bewegung, bei welcher gleichzeitig  $n$  positive Teilmoleküle in der positiven und  $n'$  negative Teilmoleküle in der negativen Richtung hindurchgehen, die Stromstärke mit  $C(n + n')$  bezeichnen.

„Bei dieser Auffassung des Zustandes der Flüssigkeiten fällt die oben erwähnte Schwierigkeit fort. Man sieht leicht, dass der Einfluss, welchen die elektrische Kraft auf die schon von selbst stattfindenden, aber noch unregelmässigen Zersetzungen und Bewegungen der Moleküle übt, nicht erst beginnt, wenn die Kraft eine gewisse Stärke erreicht hat, sondern dass schon die geringste Kraft in der vorher angegebenen Weise ändernd auf dieselben einwirken, und dass die Grösse dieser Wirkung mit der Stärke der Kraft wachsen muss. Der ganze Vorgang stimmt also mit dem Ohmschen Gesetze gut überein.

„Weshalb das elektrische Leitungsvermögen, welches von der Leichtigkeit, mit welcher die Zerlegungen der Moleküle innerhalb der Flüssigkeit geschehen, abhängt, bei verschiedenen Flüssigkeiten so verschieden

ist, weshalb z. B. bei den Molekülen des Schwefelsäurehydrats die Zerlegungen so sehr viel leichter stattfinden, als bei den Wassermolekülen, und woher der bedeutende Einfluss kommt, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure auf die Güte der Leitung ausübt, ist freilich bisher nicht hinlänglich erklärt, indessen sehe ich darin auch nichts, was als Widerspruch gegen die vorstehende Theorie geltend gemacht werden könnte.“

Clausius erwähnt im weiteren Verlauf seiner Abhandlung der ähnlichen Anschauungen von Williamson<sup>1)</sup> über die Ätherbildung und betont den Unterschied zwischen beiden Anschauungen. Während Williamson einen fortwährenden Wechsel der Teilmoleküle untereinander annimmt, findet Clausius es genügend, wenn sie sich hin und wieder gegenseitig austauschen, „denn wenn die Anzahl der Austausche auch im Verhältnis zur Anzahl der Stösse gering ist, so kann sie doch an sich betrachtet noch sehr gross sein, und daher in kurzer Zeit eine bedeutende Änderung in der bisherigen Verbindungsart hervorbringen.“

Diese Darlegungen von Clausius wurden ziemlich allgemein von den Physikern angenommen. Von chemischer Seite erfuhr sie nur von denen Beachtung, welche sich für die Frage nach den Gesetzen des chemischen Umsatzes und dergleichen interessierten. Die Zahl solcher Chemiker war um jene Zeit (1857) sehr gering, und ein merklicher Einfluss auf die Gesamterscheinung der Wissenschaft machte sich daher nicht geltend.

Die Frage nach dem Anteil, in welchem die Gesamtmolekeln in leitende Teilmolekeln gespalten sind, ist von Clausius ausser in der oben angeführten Hindeutung, dass diese Anzahl nicht gross zu sein braucht, nicht berührt worden. Ihre Erörterung durch S. Arrhenius hat in neuerer Zeit zu einer überaus wichtigen Entwicklung der Angelegenheit geführt, auf die später einzugehen sein wird. Für Clausius war diese Entwicklung noch nicht möglich, denn die ihr zu Grunde liegende genaue und umfassende Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte wurde erst sehr viel später erworben.

Zum Schlusse sei nochmals auf das Wesentliche in den Betrachtungen von Clausius hingewiesen; es besteht darin, dass nach dem Verhalten der Elektrolyte eine bestimmte Arbeit des Stromes zur Zersetzung der Elektrolyte nicht angenommen werden darf. Vielmehr geht aus dem Verhalten hervor, dass in dem durchströmten Leiter keine andere Wirkung des elektrischen Zustandes, den man einen elektrischen Strom

<sup>1)</sup> L. A. 77, 37.

nennt, sich nachweisen lässt, als eine Beschleunigung der in Bewegung befindlichen Teilmolekeln im Sinne der positiven Stromrichtung und entgegengesetzt dazu, sowie die beständige Umwandlung der elektrischen Energie in Wärme, genau wie sie in Leitern erster Klasse erfolgt.

15. Die Wanderung der Ionen. Die genauere Kenntnis des Vorganges der elektrolytischen Leitung wurde ungefähr um dieselbe Zeit in hohem Masse durch die Arbeiten gefördert, welche W. Hittorf<sup>1)</sup> über die ungleichen Konzentrationsänderungen der elektrolytischen Lösungen an den Elektroden ausführte. Solche Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse waren schon früh beobachtet worden; Faraday erwähnt sie<sup>2)</sup>, genauer wurden sie von Daniell und Miller<sup>3)</sup> untersucht, während Pouillet<sup>4)</sup> und Smee<sup>5)</sup> über einzelne Fälle berichteten, in welchen bei der Elektrolyse von Salzen schwerer Metalle auffallende Konzentrationsänderungen an den Elektroden beobachtet wurden. Die Betrachtungen, welche diese Physiker über die Erscheinung anstellten, waren freilich so wenig zulänglich, dass Hittorf sich zu der Bemerkung veranlasst sah: „es ist sonderbar, wie dieser einfache Versuch so allgemein missverstanden worden ist.“

Die Erscheinung, um welche es sich handelt, ist folgende. Es werde ein Elektrolyt JJ' der zersetzenden Wirkung des Stromes ausgesetzt. Bestände die Elektrolyse einfach darin, dass die Ionen an den Elektroden ausgeschieden werden, so würde, wenn eine bestimmte Menge Elektrizität hindurchgegangen ist, und die Ionen sich an den Elektroden abgeschieden haben, im ganzen die der Elektrizitätsmenge entsprechende Menge des Elektrolyts (die wir ein Äquivalent nennen wollen) verschwunden sein, indem ein Äquivalent des Kations an der Kathode, ein Äquivalent des Anions an der Anode sich abgeschieden hätte. Nun ist diese Vorstellung unhaltbar. Denn in der ganzen Erstreckung des flüssigen Leiters findet das statt, was man einen elektrischen Strom nennt; der Leiter übt überall eine Ablenkung auf die Magnetnadel aus, und unterbricht man ihn an irgend einer Stelle durch eine eingeschaltete Metallplatte, so scheiden sich auch an dieser die Ionen aus. Es muss somit in der ganzen Erstreckung des Elektrolyts eine Bewegung der Ionen stattfinden, oder die Bewegung der Elektrizität erfolgt gleichzeitig

<sup>1)</sup> Pogg. 89, 117; 89, 177; 96, 1; 103, 1; 106, 337 u. 513. 1853—59.  
— Auch Klass. der exakten Wiss. No. 21 u. 23. Leipzig 1891.

<sup>2)</sup> Exper. Res. § 525. Pogg. 32, 436. 1834.

<sup>3)</sup> Pogg. 64, 18. 1845 aus Phil. trans. 1844, I.

<sup>4)</sup> Pogg. 65, 474. 1845 aus Phil. Mag. (3) 25, 434. 1844.

<sup>5)</sup> Pogg. 65, 473. 1845 nach C. r. 20, 1544. 1845.



mit der der Ionen. Der elektrische Vorgang besteht nun darin, dass sich die Kationen in einem Sinne, die Anionen im entgegengesetzten verschieben und in einer der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportionalen Menge an den Elektroden ausscheiden.

Bei homogenen Elektrolyten, wie geschmolzenes Chlorsilber, hat man nun keine Möglichkeit, aus den Erscheinungen etwas über die relativen Verschiebungen beider Ionen zu erfahren, weil etwaige Verschiedenheiten derselben auf das Ergebnis der Elektrolyse keinen erkennbaren Einfluss ausüben. Anders ist dies bei den Lösungen. Hier können wir das Lösungsmittel als unbeeinflusst durch den Vorgang oder ruhend ansehen; schieben sich die beiden Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit durch dasselbe, so können zwar an allen Punkten, wo keine Abscheidung von Ionen erfolgt ist, keine Wirkungen der verschiedenen Geschwindigkeit wahrgenommen werden, wohl aber erscheinen solche an den Elektroden, und zwar muss der Verlust an der Kathode um so grösser sein, je schneller das Anion wandert und umgekehrt.

Um sich diese wichtigen Verhältnisse zu veranschaulichen, denke man sich die Ionen unter dem Bilde einer über ein längliches Feld gleichförmig zerstreuten Menschengruppe aus gleich vielen männlichen und weiblichen Individuen. Werden diese Menschen veranlasst, sich in der Weise zu trennen, dass die Männer nach der rechten, die Weiber nach der linken Seite wandern, so wird, wenn beide gleich schnell gehen, in jedem Augenblicke auf der rechten Hälfte des Feldes die gleiche Zahl von Personen sich befinden, wie auf der linken. Gehen aber z. B. die Männer schneller nach rechts, als die Frauen nach links, dann ändert sich die Dichte der Gruppe in dem Sinne, dass rechts von der Mittellinie des Feldes sich stets mehr Individuen befinden als links, und zwar ist diese Verschiedenheit um so grösser, je grösser der Unterschied der Geschwindigkeit ist, mit welcher beide Teile sich bewegen.

Es ist somit möglich, die erwähnten Konzentrationsänderungen aus der Vorstellung zu erklären, dass die verschiedenen Ionen ihre Wanderung mit verschiedenen Geschwindigkeiten ausführen, und die Bestimmung dieser Geschwindigkeiten für eine Anzahl verschiedener Ionen war der nächste Zweck, welchen sich Hittorf für seine Arbeiten gesetzt hatte.

Es erscheint uns gegenwärtig fast unbegreiflich, wie gründlich diese an sich so einfache Sachlage zu jener Zeit verkannt wurde. Eine ganze Anzahl angesehener Physiker jener Zeit, vor allen Buff und Magnus, wandten sich gegen Hittorf und bekämpften seine Darstellung der Erscheinungen um so eifriger, je weniger sie sich die Mühe nahmen, sie überhaupt zu begreifen. Hittorf war dadurch genötigt, seinen Stand-

punkt immer wieder auseinanderzusetzen. Muss man einerseits bedauern, dass diese von gegnerischer Seite ganz unfruchtbare Polemik Hittorf in Anspruch genommen hat, so ist er doch auf der anderen Seite durch dieselbe veranlasst worden, seinen experimentellen Untersuchungen eine Ausdehnung und seinen theoretischen Anschauungen eine Vertiefung zu geben, welche erheblich über das ursprünglich geplante und erreichte Mass hinausgingen und der Wissenschaft zu bleibendem erheblichem Vorteil gereicht haben.

Da die Ergebnisse dieser Arbeiten später eingehend besprochen werden, so muss an dieser Stelle ein Hinweis auf die Hauptpunkte genügen.

**16. Ergebnisse von Hittorfs Untersuchungen.** Als entscheidender Fortschritt stellt sich zunächst hier die Erkenntnis von den Widersprüchen heraus, welche zwischen den Thatfachen der Elektrolyse und den üblichen Anschauungen über chemische Verwandtschaft besteht. „Das Faradaysche Gesetz, welches für die schwächsten Ströme sich gültig erwiesen, tritt in Widerspruch mit der Vorstellung der heutigen Chemie über die Beschaffenheit eines flüssigen zusammengesetzten Körpers. Die Ionen eines Elektrolyten können nicht in fester Weise zu Gesamtmolekülen verbunden sein, und diese in bestimmter, regelmässiger Anordnung bestehen. . . .“

„Unter den Elektrolyten besitzen diejenigen, deren Ionen durch eine im chemischen Sinne schwache Verwandtschaftskraft vereinigt sind, keineswegs das grössere Leitungsvermögen . . . . Zu den bestleitenden Salzen gehören . . . die des Kaliums, Natriums, . . . , während die des Quecksilbers einen nicht viel geringeren Widerstand als das reine Wasser besitzen. Die Chemie betrachtet aber die Bestandteile des Chlorkaliums durch eine der grössten Verwandtschaftskräfte vereinigt; Quecksilberchlorid wird von ihr zu einer der schwächeren Verbindungen gezählt. Obige Beispiele zwingen schon an dieser Stelle, vorläufig einen Unterschied zu machen zwischen der Zersetzbarkeit der Verbindungen durch den Strom, und derjenigen, welche auf den gewöhnlichen chemischen Mitteln basiert . . . . Wir bemerken keine Abhängigkeit unter diesen beiden Eigenschaften, und nichts ist weniger gerechtfertigt, als die Annahme einer Proportionalität zwischen ihrem elektrischen Widerstande und der Verwandtschaft, welche ihren Ionen die heutige Chemie beilegt.“

In weiterer Verfolgung dieser Ideenreihe gelangte Hittorf schliesslich zu seinem Satze: Elektrolyte sind Salze, welcher der kurze Ausdruck der Erkenntnis ist, dass die elektrolytische Leitfähigkeit und die chemische Reaktionsfähigkeit Folgen einer und derselben Ursache,

oder Ergebnisse eines und desselben Zustandes sind: „Alle zusammengesetzten Körper, welche als gute Leiter des Stromes auftreten, tauschen stets ihre Ionen gegenseitig aus, wenn sie im flüssigen Zustande einander berühren. Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektrizität diesen Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandschaft gegen andere, ähnlich konstituierte Körper zeigen.“

Hittorf weist die Richtigkeit seines Satzes an einer grossen Zahl von Beispielen nach, auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann. Wie sehr aber durch diese Darlegungen das Wesen der Sache getroffen worden ist, ergibt sich daraus, dass später dieser Parallelismus zwischen chemischer Reaktionsfähigkeit und elektrolytischer Leitfähigkeit sich als eine Proportionalität beider Grössen (unter vergleichbaren Verhältnissen) erwiesen hat. Gerade in diesem Punkte hat die Forschung dreissig Jahre später wieder eingegriffen und damit den wesentlichsten neueren Fortschritt der Elektrochemie erzielt.

Von den zahlreichen weiteren Ergebnissen der Forschungen Hittorfs sei noch die endgültige Beseitigung der noch von Faraday ohne weiteres angenommenen Vorstellung von der Vermehrung der Leitfähigkeit des Wassers mittels zugefügter Säuren und Salze erwähnt. Hittorf wies unwiderleglich nach, dass das Wasser bei der Elektrolyse wässriger Lösungen überhaupt nicht messbar an der Leitung beteiligt ist, wie es denn auch für sich kaum leitet, und beseitigte auf diese Weise ein folgenreiches Hindernis, welches sich der Entwicklung der Elektrochemie entgegengestellt hatte.

**17. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte. F. Kohlrausch.** In seinen oben erwähnten Arbeiten hatte Hittorf wiederholt auf die reichen Aufschlüsse hingewiesen, welche aus einer genaueren Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte zu erwarten waren. Indessen waren die von Becquerel, Beetz, Paalzow und anderen ausgearbeiteten Methoden zur Messung dieser Grösse teils beschränkt in ihrer Anwendung, teils umständlich und auch wohl ungenau in der Ausführung. Durch eine lange fortgesetzte Reihe von Arbeiten hat F. Kohlrausch<sup>1)</sup> diesen Mangel beseitigt und dem Verfahren zur Bestimmung dieser Grösse schliesslich<sup>2)</sup> eine Gestalt gegeben, welche sie zu den am leichtesten bestimmbarsten Konstanten gemacht hat. Die von Hittorf vorausgesehenen Früchte haben gleichfalls nicht auf sich warten lassen; als

<sup>1)</sup> Pogg. 138, 280. 1869.

<sup>2)</sup> Wied. 11, 653. 1880.

erste ergab sich das von Kohlrausch<sup>1)</sup> gefundene Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich, wenn man sie auf äquivalente Mengen der verschiedenen Salze oder Elektrolyte bezieht, als eine Summe aus zwei Gliedern darstellen, von denen das eine nur von dem Kation, das andere nur vom Anion abhängig ist. Allerdings lassen sich aus Leitfähigkeitsmessungen diese Summanden nicht einzeln bestimmen, sondern das Stattfinden einer solchen additiven Beziehung ergibt sich, wie in den vielfachen früher erwähnten Fällen, in der Gestalt, dass die Differenzen entsprechender Glieder einer rationell geordneten Tabelle der Leitfähigkeiten konstante Werte aufweisen. Man kann daher unter gegebenen Umständen jedem Kation und Anion einen bestimmten Anteil an der Leitfähigkeit zuweisen. Da nun weiter nach dem Faradayschen Gesetz äquivalente Mengen der Ionen gleiche Elektrizitätsmengen mit sich führen, so erscheinen die Verschiedenheiten dieser Leitfähigkeitsanteile als Verschiedenheiten der Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen den Transport der Elektrizität besorgen. Somit erlangt das Gesetz von Kohlrausch die Gestalt, dass jedes Ion bei der Elektrolyse mit einer bestimmten, individuellen Geschwindigkeit sich bewegt, welche ganz unabhängig von dem anderen Ion ist, in dessen Gesellschaft, oder mit welchem verbunden es sich in der Lösung befindet.

Kohlrausch weist darauf hin, dass sein Gesetz insofern nichts unerwartetes habe, als offenbar in verdünnten Lösungen, für welche das Gesetz nur allgemein gültig ist, jedes Ion einzeln grosse Strecken innerhalb des Lösungsmittels allein zurücklegen muss, bevor es zum Austausch mit anderen Molekeln oder zur Verbindung mit einem entgegengesetzten Ion gelangen kann. Während dieses Zustandes, wo das Ion allein ist, kann es nicht von Belang sein, in welchem Zustande oder in welcher Verbindung es sich vorher befunden hat, da für diese Wanderung nur die Eigenschaften des isolierten Ions in Betracht kommen. Auf diesen sehr wesentlichen Punkt ist Kohlrausch nicht weiter eingegangen, als für seinen Zweck erforderlich war; wir kommen auf den Schluss, dass im allgemeinen die Ionen der Elektrolyte während des grössten Theils ihrer Bewegungen allein sind, später eingehend zurück.

Das Gesetz von Kohlrausch steht, wie aus dem oben dargelegten hervorgeht, in engem Zusammenhange mit den Wanderungszahlen der Ionen von Hittorf. Ist nämlich ein einziges Verhältniss der Geschwindig-

---

<sup>1)</sup> Wied. 6, 167. 1867.

keiten eines Kations  $J$  und eines Anions  $J'$  bekannt, so kann man den Anteil, welchen jedes von beiden an der Leitfähigkeit des fraglichen Salzes  $JJ'$  hat, leicht berechnen, dieser Anteil von  $J$  ist aber derselbe in allen Salzen, welche das Kation  $J'$  enthalten, und ebenso ist der Anteil von  $J'$  an der Leitfähigkeit in allen Salzen mit dem Anion  $J$  der gleiche. Folglich lässt sich die relative Geschwindigkeit jedes beliebigen Ions ermitteln, wenn man die eines Kations und eines Anions kennt, und die entsprechenden Werte der elektrischen Leitfähigkeit misst, und diese relativen Geschwindigkeiten müssen mit den aus den Überföhrungszahlen sich ergebenden identisch sein.

Es soll schon hier bemerkt werden, dass dieser Schluss sich in sehr weitem Umfange bestätigt hat. Freilich gilt er nicht unmittelbar für alle beobachteten Leitfähigkeiten, sondern nur unter bestimmten, durch die Natur der Sache gegebenen Bedingungen, alsdann aber allgemein.

**18. Die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Svante Arrhenius.** Das in den vorangegangenen Paragraphen mitgeteilte Material gestattet offenbar sehr bestimmte Schlüsse in Bezug auf den Zustand der Ionen in den Elektrolyten; dieselben wurden mit voller Klarheit zuerst 1887 von S. Arrhenius<sup>1)</sup> ausgesprochen. Die Entstehungsgeschichte von Arrhenius' Anschauungen ist folgende.

Arrhenius ging von Beobachtungen über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen<sup>2)</sup> aus. Es zeigte sich sowohl aus den älteren Arbeiten von F. Kohlrausch, wie aus seinen eigenen, besonders auf diesen Punkt gerichteten Untersuchungen, dass die auf die gleiche Menge des Elektrolyts (nicht gleiches Volum der Lösungen) bezogene Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung zunimmt, bis sie ein Maximum erreicht, welches bei Elektrolyten gleicher Art (Säuren, Basen oder Salzen) sich als von (annähernd) gleichem Werte erweist. Im Gegensatz zu den älteren Forschern, welche die Elektrolyte in den Lösungen stets als etwas Einheitliches aufgefasst hatten, machte Arrhenius die Annahme, dass diese veränderliche Leitfähigkeit daher rühre, dass sich gar nicht alle Molekeln des Elektrolyts an der Leitung beteiligen, sondern nur ein mit steigender Verdünnung zunehmender Bruchteil derselben, welchen er den aktiven Anteil nannte. Der maximale Grenzwert der Leitfähigkeit ist erreicht, wenn alle Molekeln aktiv geworden sind.

Diese Aktivität ist nach Arrhenius nicht nur eine Voraussetzung der elektrischen Leitfähigkeit, sondern auch eine der chemischen Reak-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 631. 1887.

<sup>2)</sup> Bighr. till. K. L. Akad. Handl. 8, No. 13 u. 14. 1884.

tionsfähigkeit, welche beide einander proportional sein müssen. Ein Vergleich der wenigen zu jener Zeit vorhandenen Daten ergab eine Bestätigung dieses Satzes, und es soll schon hier betont werden, dass derselbe sich später im weitesten Umfange als richtig herausgestellt hat. Insbesondere musste für die sogenannte Affinitätsgrösse der Säuren ein Maximalwert existieren, welcher unabhängig von der Natur der Säuren ist, und dem sich die schwächeren Säuren bei steigender Verdünnung annähern; alle diese Schlüsse hat die Erfahrung bestätigt.

Über die Ursache der „Aktivität“ machte Arrhenius zunächst ziemlich wenig befriedigende Annahmen, indem er sie beim Ammoniak der Hydratation des  $\text{NH}^3$  zu  $\text{NH}^4\text{OH}$  zuschrieb, und in anderen Fällen die inaktiven Molekeln als polymer gegenüber den einfachen aktiven annahm. Diese Annahmen hat er dann selbst als nicht genügend verworfen und auf Grund der Abweichungen, welche gewisse Stoffe von den van't Hoff'schen Gesetzen zeigen, gelangte er dann zu seiner endgültigen Erklärung.

Arrhenius entdeckte nämlich, dass die fraglichen Abweichungen, zu deren Ausdruck van't Hoff<sup>1)</sup> der Grundgleichung  $p v = RT$  noch einen Faktor  $i$  in der Gestalt  $p v = iRT$  hinzufügte (wobei  $i > 1$  ist), ausschliesslich bei Elektrolyten vorkommen. Aus dem Umstande, dass stets  $i > 1$  ist, d. h. dass die wässrigen Lösungen sich so verhalten, als enthielten sie mehr Molekeln, als dem Molekulargewicht entspricht, schloss Arrhenius, dass diese Lösungen dissociierte Molekeln enthalten; die Beziehung zur Leitfähigkeit ergab, dass die Produkte der Dissociation die elektrisch geladenen Ionen der Elektrolyte sind.

Arrhenius sprach dieses Ergebnis 1887 in einer Abhandlung über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe<sup>2)</sup> aus, in welcher er zunächst die numerische Übereinstimmung zwischen der Leitfähigkeit und der Abweichung von den Gasgesetzen für gelöste Elektrolyte nachwies. Wenn nämlich  $\mu$  die Leitfähigkeit eines Elektrolytes in der untersuchten Lösung,  $\mu_\infty$  der Grenzwert derselben für maximale Verdünnung ist, so stellt  $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$  nach dem oben dargelegten den Bruchteil der zersetzten Molekeln dar. Andererseits ist der van't Hoff'sche Koeffizient  $i$  das Verhältnis der wirklich vorhandenen Molekeln zu den nach der Formel vorausgesetzten. Ist  $\alpha$  der Bruchteil der zersetzten Molekeln,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 500. 1887.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 631. 1887.

und beschränken wir uns der Einfachheit wegen auf den Fall, dass jede Molekel in zwei Bruchstücke oder Ionen zerfällt, so entstehen aus  $N$  ursprünglichen Molekeln  $N(1 - \alpha)$  unzersetzte plus  $2\alpha N$  zersetzte, also in Summa  $N(\alpha + 1)$  Molekeln, und Koeffizient  $i$  ist gleich  $\frac{N(\alpha + 1)}{N}$ , d. h. es ist  $i = \alpha + 1$ .

Diese Gleichung, welche eine unmittelbare Beziehung zwischen zwei Erscheinungsgebieten, der elektrischen Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung (aus welcher damals die Grösse  $i$  fast allein bestimmt werden konnte) darstellt, zwischen denen ein Zusammenhang bis dahin nie vermutet worden war, erwies sich als in weitem Umfange gültig, wodurch eine treffliche Bestätigung für die Theorie von Arrhenius gewonnen war.

Die Forderung indessen, Lösungen von Stoffen, wie Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Kaliumhydroxyd, die man als „durch die stärksten Verwandtschaften verbunden“ ansah, als in ihren Lösungen zerfallen anzusehen, und zwar als ziemlich vollständig dissociiert, wie aus dem Werte des Koeffizienten  $i$ , der sich nahe gleich zwei ergab, geschlossen werden muss, fand zunächst vielfachen Widerspruch, der um so leidenschaftlicher geltend gemacht wurde, je weniger die Gegner von der Theorie, die sie bekämpften, und ihren Grundlagen verstanden hatten. Denn wenn man die in den früheren Paragraphen dargelegten elektrochemischen That-sachen überblickt, so führen sie sämtlich mit Notwendigkeit auf ebendenselben Schluss von der gegenseitigen Unabhängigkeit und Ungebundenheit der Ionen der Elektrolyte, d. h. auf die Dissociation der letzteren.

Besonders deutlich sprechen in diesem Sinne die S. 546 skizzierten Verhältnisse der Leitfähigkeit, speziell das Gesetz von Kohlrausch über die unabhängige Wanderung der Ionen. Man kann noch mit grosser Genauigkeit die Leitfähigkeit von Lösungen messen, welche ein Gramm-Äquivalent in 1000 l Wasser enthalten, in welchen also auf ein Äquivalent des Elektrolyts 50000 Molekeln Wasser kommen. Wenn die Möglichkeit der Leitung von dem Austausch zwischen den Molekeln des Elektrolyts abhängig wäre, so müsste die Leitfähigkeit für dieselbe Menge des Elektrolyts um so geringer werden, je verdünnter die Lösung wird, und je seltener daher sich die Molekeln treffen können. Statt dessen nimmt umgekehrt die Leitfähigkeit ausnahmslos mit steigender Verdünnung zu, und hat bei der eben erwähnten Verdünnung von 1000 l, wo auf rund 50000 wirkungslose Zusammentreffen der elektrolytischen Molekeln mit Wassermolekeln nur ein einziges Zusammentreffen erfolgt,

welches möglicherweise wirksam ist, wo also kaum eine Spur von Leitfähigkeit übrig bleiben dürfte, annähernd ihr Maximum erreicht.

Machen diese Betrachtungen es unvermeidlich, den leitenden Ionen für den allergrössten Teil der Bewegungen, welche sie zum Zweck des Transportes der Elektrizität ausführen müssen, Freiheit und Unabhängigkeit von dem anderen, entgegengesetzt geladenen Ion zuzuschreiben, so ist das Gesetz von der unabhängigen Wanderung die unmittelbare Bestätigung des ersten und nächstliegenden Schlusses, welchen man aus der Annahme einer derartigen Freiheit zu ziehen hat.

Ein anderer Beweis für die Notwendigkeit der Annahme freier Ionen liegt in der Linie der von Clausius erhobenen Einwände gegen die Grotthuss'sche Betrachtungsweise (S. 537). Die dort dargelegte Fähigkeit der elektrolytischen Leiter, den geringsten elektrischen Impulsen zu gehorchen, ist inzwischen sehr eingehend geprüft worden und hat zu dem Ergebnis geführt, dass sich solche Leiter, solange sie keine Elektroden enthalten, genau wie metallische Leiter verhalten. Das bedeutet, dass die gesamte elektrische Energie in diesen Leitern sich durch die Arbeit der elektrostatischen (resp. elektrodynamischen) Kräfte und den Widerstand darstellen lässt, und dass keinerlei Energie zu irgendwelchen Zersetzungen verbraucht wird. Man kann dies Ergebnis in besonders eindringlicher Weise in die Gestalt eines regelrechten Syllogismus bringen welcher lautet:

A. die Elektrizität bewegt sich frei in den Elektrolyten.

B. Die Elektrizität bewegt sich in den Elektrolyten nur gleichzeitig mit den Ionen.

C. Folglich bewegen sich die Ionen frei in den Elektrolyten.

In der Ausbildung der Theorie der Elektrolyte durch Arrhenius liegt somit ein ähnlicher Fortschritt gegen Clausius vor, wie in dessen Theorie gegen Grotthuss. Clausius behielt die Wechselwirkung der zwischengelagerten Molekeln bei, verwarf aber die starre, von den Elektroden aus beeinflusste Kette von Grotthuss und ersetzte sie durch die freiwilligen Austausche der Ionen. Arrhenius behielt die Erkenntnis bei, dass die Leitung in den Elektrolyten auf der ohnedies vorhandenen Beweglichkeit der Ionen beruhen müsste, ersetzte aber die von Clausius (offenbar aus Rücksicht gegen die chemischen Anschauungen) angenommene episodische Freiheit der Ionen durch den meist sehr erheblichen Betrag voller Freiheit, welcher den Ionen gemäss dem inzwischen erkannten Gesetze der elektrolytischen Lösungen zukommt, und welchen er zahlenmässig bestimmen lehrte.



19. Die elektromotorische Kraft. Während die um den einen Faktor der elektrischen Energie sich gruppierenden Beziehungen, welche das Faradaysche Gesetz zur Grundlage haben, eine weitreichende und bedeutsame Entwicklung erfahren haben, lässt sich ein Gleiches für den andern Faktor, die elektromotorische Kraft oder das Potential, nicht sagen. Es hängt dies damit zusammen, dass vermöge des Faradayschen Gesetzes die an den Ionen auftretenden Elektrizitätsmengen den Stoffmengen proportional sind und daher ganz an der Unabhängigkeit teilnehmen, welche für diese gegenüber den Änderungen der äusseren Verhältnisse, der Temperatur, des Druckes etc. so charakteristisch ist. Die gesamte Veränderlichkeit der elektrochemischen Energie muss daher in dem andern Faktor derselben, der elektromotorischen Kraft oder dem Potential zur Erscheinung gelangen und bedingt demgemäss ausserordentlich viel verwickeltere Verhältnisse dieser Grösse.

Die ersten Kenntnisse über den Zusammenhang der „elektrischen Erregung“, d. h. der elektromotorischen Kraft mit der Natur der beteiligten Stoffe geht bis auf Volta zurück (vgl. S. 520), und der Zusammenhang seiner „Spannungsreihe“ mit der Reihenfolge der chemischen Wirksamkeit oder Oxydierbarkeit der Metalle ist alsbald bemerkt worden und hat von jeher die kräftigste Stütze für die chemische Theorie des Galvanismus abgegeben. Auch sind alsbald diese Untersuchungen über die Abhängigkeit der „Kraft“ der Säule von der Beschaffenheit der Metalle wie der Zwischenflüssigkeiten vielfach fortgesetzt und erweitert worden. Doch konnten naturgemäss genaue Messungen der in Frage kommenden Grösse nicht früher ausgeführt werden, als dieselbe scharf definiert worden, d. h. nicht bevor Ohm seine berühmte Analyse der elektrischen Vorgänge im Stromkreise ausgeführt hatte.

20. Das Gesetz der Spannungsreihe. Nur in einer Beziehung hat Volta bereits ein elektromotorisches Gesetz erkannt und ausgesprochen: es ist dies sein Gesetz der Spannungsreihe. Er äussert sich über dieses Gesetz folgendermassen<sup>1)</sup>.

„Selbst durch Übereinanderschichtung von drei verschiedenen Metallen und mehreren lässt sich ohne feuchte Leiter keine Verstärkung der Elektrizität bewirken, weil die Kraft, womit die Leiter erster Klasse sie in ihrer gegenseitigen Berührung aus dem einen in den anderen treiben, in bestimmtem Verhältnis steht. Das heisst: gesetzt das Silber treibe das elektrische Fluidum dem Kupfer mit einer Kraft = 1, das Kupfer dem Eisen mit einer Kraft = 2, das Eisen dem Zinn mit einer

---

<sup>1)</sup> Gilb. 10, 443. 1802.

Kraft = 3, dieses dem Blei mit einer Kraft = 1 und endlich das Blei dem Zink mit einer Kraft = 5 zu; so treibt Silber dem Zink bei unmittelbarer Berührung die Elektrizität mit einer Kraft = 12, Kupfer dem Zinn mit einer Kraft = 5, und Eisen dem Zink mit einer Kraft = 9 zu u. s. w. So ist immer die Kraft oder Impulsion, mit der zwei Metalle auf das elektrische Fluidum wirken, der Summe der Kräfte der in der Reihe der Metalle zwischen ihnen liegenden gleich. In einem bloss aus Metallen errichteten Apparat ist es daher gleichgültig, ob die zwischen der obersten und der untersten Platte liegenden Metallplatten da sind oder nicht, und wie man dieselben auch ordnen möge, immer ist die elektrische Kraft völlig dieselbe, welche entsteht, wenn die beiden Endplatten sich unmittelbar berühren.“

Volta hat sein Gesetz, wie es scheint, nicht als ein vollkommen allgemeines angesehen, denn er erörtert alsbald die Möglichkeit, Säulen ohne Flüssigkeit zu bauen: „Allein deshalb darf man die Erfindung eines anderen Elektromotors, der ganz aus festen Körpern bestände, nicht für unmöglich erklären. Hierzu würde die Auffindung eines festen Leiters ohne alle Erregungskraft (oder der sie in einer ganz anderen Beziehung besässe), den man statt des feuchten Leiters zwischen die Platten bringen könnte, hinreichend sein: eine Entdeckung, die mir zwar sehr schwierig, aber doch nicht ganz unmöglich scheint.“

Gegenwärtig wissen wir, dass diese Hoffnung Voltas mit den Energiegesetzen im Widerspruch steht und daher nicht realisiert werden kann. Ebenso ist das Voltasche Gesetz selbst eine notwendige Konsequenz der Energiegesetze (s. w. u.).

In dem Voltaschen Gesetze ist insofern eine Unbestimmtheit vorhanden, als es zwar eine notwendige Beziehung zwischen den eventuell vorhandenen Potentialdifferenzen der Metalle ausspricht, über die Grösse derselben aber nichts aussagt und sogar die Möglichkeit der unmittelbaren Feststellung dieser Grössen von vornherein abschneidet. Denn zufolge des Gesetzes kann in einem rein metallischen Leiterkreise kein Strom entstehen, und verbindet man mehrere hintereinander geschaltete Metalle durch irgend welche gleichartigen Drähte mit einem Elektrometer, so können diese Drähte nicht auf verschiedenem Potential sein, und das Elektrometer kann nichts anzeigen. Der Weg, diese Schwierigkeiten zu vermeiden, bestand bisher darin, dass man neben den metallischen Kontakten noch andere anbrachte. Volta benutzte solche mit feuchten Leitern, indem er annahm, dass diese auf die Metalle nicht elektromotorisch wirken. Gegenwärtig weiss man zuverlässig, dass diese Annahme falsch ist; doch auch die Kontakte mit Firnisschichten oder

mit atmosphärischer Luft, welche man denen mit feuchten Leitern substituiert hat, sind dem gleichen Einwande ausgesetzt.

Es soll auch schon hier darauf hingewiesen werden, dass das Voltasche Gesetz auch erfüllt bleibt, wenn man annimmt, dass die Potentialdifferenz bei der Berührung zweier Metalle gleich Null ist.

**21. Prüfung des Voltaschen Gesetzes.** Abgesehen von den älteren mehr qualitativen Messungen, besitzen wir eine Reihe von möglichst genauen Bestimmungen der scheinbaren elektromotorischen Kräfte beim Metallkontakt seit den bahnbrechenden Untersuchungen von R. Kohlrausch<sup>1)</sup>, welcher das von ihm gebrauchsfähig gemachte Dellmannsche Elektrometer zu diesem Zweck anwendete. Von späteren Forschern auf diesem Gebiete sind zu nennen: Hankel<sup>2)</sup>, Gerland<sup>3)</sup>, Clifton<sup>4)</sup>, W. Thomson<sup>5)</sup>, Ayrton und Perry<sup>6)</sup>, Pellat<sup>7)</sup>. Das gemeinsame Ergebnis dieser grossen Summe mühevoller Untersuchungen ist, dass die Bestimmung zuverlässiger Werte für die in Frage kommende Grösse nicht ausführbar ist. Die von den genannten Forschern benutzten Methoden kommen sämtlich darauf hinaus, dass die beiden auf ihre Potentialdifferenz zu prüfenden Metalle einander in der Luft gegenübergestellt und metallisch verbunden werden; nach der Trennung dieser Verbindung und der Entfernung der Metalle voneinander zeigen sich diese auf verschiedenem Potential, das auf passende Weise gemessen wird. Nun aber erweist sich dieser Potentialunterschied als im höchsten Grade von der Beschaffenheit der einander gegenüberstehenden Flächen abhängig; Pellat hat z. B. gezeigt, dass es genügt, eine Metallplatte einige Zeit einer anderen ohne jede Berührung nahe gegenüberzustellen, um ihre Oberfläche elektromotorisch zu ändern.

Hierzu kommt die theoretische Unsicherheit, ob die gemessene Grösse thatsächlich die gesuchte darstellt. Nach allem, was wir wissen, bestehen elektrische Potentialunterschiede überall, wo zwei verschiedene Stoffe aneinander grenzen, und es ist in keiner Weise ausgeschlossen, vielmehr höchst wahrscheinlich, dass solche auch zwischen den Metallen und der zwischen ihnen befindlichen Luft bestehen. Ist aber letzteres der Fall, so sind die gemessenen Potentialdifferenzen die Summe von

<sup>1)</sup> Pogg. 80, 465. 1853.

<sup>2)</sup> Pogg. 115, 57. 1862 und 126, 286. 1865.

<sup>3)</sup> Pogg. 133, 513. 1868.

<sup>4)</sup> Proc. Roy. Soc. 26, 299. [1877.

<sup>5)</sup> Proc. Lit. and Phil. Soc. of Manchester Jan. 1862.

<sup>6)</sup> Phil. trans. 1880. 1, 1.

<sup>7)</sup> A. ch. ph. (5) 24, 5. 1881. Vgl. O. Lodge, Phil. Mag. (5) 19, 153. 1885.

drei Einzeldifferenzen, nämlich Metall A—Luft, Luft—Metall B, Metall B—Metall A, und sagen daher gar nichts über den Wert des letzten Summanden aus.

Gleiches ist über die Messungen der Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten zu sagen, welche gleichfalls von einem Teil der genannten Forscher ausgeführt worden sind; keine von den beobachteten Zahlen ist einwurfsfrei, und es ist auch nicht möglich gewesen, Schlüsse von Belang aus ihnen zu ziehen.

22. **Theorie der Voltaschen Ketten.** Waren die Versuche, die einzelnen Potentialunterschiede an den Berührungstellen der verschiedenen Bestandteile der Ketten zu ermitteln, gescheitert, so wurde doch in Bezug auf die Gesamtdifferenz ein erheblicher theoretischer Fortschritt erzielt, welcher seinen Ausgangspunkt in der 1847 erschienenen bahnbrechenden Arbeit von H. Helmholtz „Über die Erhaltung der Kraft“<sup>1)</sup> nimmt (S. 48 der Originalausgabe). Da nach dem Jouleschen Gesetz beim Durchgang einer gegebenen Elektrizitätsmenge durch das Element eine genaue proportionale chemische Umsetzung verbunden ist, so lässt sich unter der Annahme, dass die chemische Energie völlig in elektrische übergeht, die elektromotorische Kraft eines Voltaschen Elements durch Division der Elektrizitätsmenge in die entsprechende Wärme- (oder Energie-) menge des chemischen Vorganges ermitteln.

Die experimentelle und rechnerische Ausführung dieses Gedankens verdanken wir Joule und W. Thomson, von denen der letztere<sup>2)</sup> den Satz formulierte: Die Intensität eines elektrochemischen Apparates ist in absolutem Masse gleich dem mechanischen Äquivalent von so viel der chemischen Wirkung, als mit dem Strome von der Einheit der Stärke in der Einheit der Zeit stattfindet.

W. Thomson prüfte seine Theorie insbesondere mittels Joules Messungen am Daniellschen Element und fand genügende Übereinstimmung. Die Berechnung von Joules Versuchen am Smeeschen Element gab dagegen eine ziemlich bedeutende Abweichung, welche Thomson durch einen „Widerstand“ erklärte, welcher sich der Entwicklung von Wasserstoff an einer Platte entgegensetze, die Verwandtschaft zum Sauerstoff hat.

Eine sehr eingehende experimentelle Untersuchung der Frage wurde alsdann von J. Bosscha<sup>3)</sup> vorgenommen. Derselbe gelangte zu dem Resultat, dass aus der elektromotorischen Kraft des Daniellschen Ele-

<sup>1)</sup> Berlin bei G. Reimer. — Klass. d. exakt. Wiss. Nr. 1. Leipzig. 1889.

<sup>2)</sup> W. Thomson, Phil. Mag. (4) 2, 429. 1851.

<sup>3)</sup> Pogg. 101, 517. 1857.

ments sich 728.3 cal. als Reaktionswärme für jedes Gramm aufgelösten Zinks berechnet. Multipliziert man die Zahl mit dem Äquivalentgewicht des Zinks, 32.69, so folgt 238.1 K, während aus den Versuchen von Thomson 250.5 K sich ergibt. Bosscha musste seinerzeit die Zahlen von Favre und Silbermann benutzen, aus denen sich 233.4 K in wesentlich besserer Übereinstimmung, berechnet. Jedenfalls erachtete er durch seine Versuche die Thomsonsche Theorie als erwiesen.

Als Bosscha indessen<sup>1)</sup> aus der Messung der galvanischen Polarisation bei der Zersetzung des „Wassers“ (verdünnter Schwefelsäure), die er auf 2.32 Daniell bestimmte, die Verbrennungswärme des Wasserstoffes berechnete, erhielt er Zahlen, die um etwa 30 Prozent zu gross waren. Um diese Abweichung zu erklären, nahm er an, dass Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden in einem Zustande ausgeschieden werden, der von dem gewöhnlichen verschieden ist, den sie aber beim Durchgang durch die Flüssigkeit verlieren. Jenem aktiven Zustand entspräche die berechnete grössere Wärmeentwicklung; diese Wärme findet sich im Voltameter wieder, wie sich aus der Berechnung einiger von Joule angestellter Versuche ergibt. Diese Theorie der „aktiven Gase“ wendet er weiter auf eine Reihe von Messungen von Lenz und Saweljew<sup>2)</sup> u. a. an, wobei als bemerkenswert nur zu erwähnen ist, dass in fast allen Fällen derartige Annahmen gemacht werden mussten, die noch durch eine weitere hypothetische Fähigkeit der verschiedenen Metalle, die Gase in verschiedenem Masse zu deaktivieren, kompliziert wurde. Es ist nicht nötig, auf diese Dinge näher einzugehen.

Ebensolche Schwierigkeiten ergaben sich bei späteren Untersuchungen von Raoult<sup>3)</sup>. Dieselben enthalten insofern einen Fortschritt, als Raoult die Wärmetönungen seiner galvanischen Elemente unmittelbar mittels eines Quecksilberkalorimeters mass, und dadurch von den möglichen Fehlern in der Berechnung der Wärmeeffekte durch den Gebrauch unrichtiger oder ungeeigneter Zahlen sich frei machte. So erhielt er folgende Vergleichstabelle

|                                                   | Chemische | Voltasche Wärme |
|---------------------------------------------------|-----------|-----------------|
| A. Substitution von Cu durch Zn im Sulfat         | 232 K     | 233 K           |
| B. „ „ Pb „ Zn im Acetat                          | 156 „     | 124 „           |
| C. „ „ Ag „ Cu im Nitrat                          | 163 „     | 98 „            |
| D. „ „ Zn „ H im Sulfat                           | 184 „     | 136 „           |
| E. „ „ Cu „ Fe im Sulfat                          | 191 „     | 146 „           |
| F. Platin in Salpetersäure, Zink in Schwefelsäure | 433 „     | 406 „           |

<sup>1)</sup> Pogg. 103, 487 1858.

<sup>2)</sup> Pogg. 105, 396. 1858.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (4) 4, 392. 1865.

|                                                      |       |       |
|------------------------------------------------------|-------|-------|
| G. Platin in Salpetersäure, Zink in Kalilauge        | 472 K | 502 K |
| H. Kupfer in Kupfersulfat, „ „ „                     | 302 „ | 323 „ |
| I. Chlor in Chlorwasserstoff, Kupfer in Kupfersulfat | 292 „ | 261 „ |

Während die erste Reihe, wie auch alle früheren Beobachter gefunden hatten, eine sehr gute Übereinstimmung erkennen lässt, stimmen alle anderen Zahlen nicht überein, und zwar ist die chemische Wärme meist grösser, in einzelnen Fällen (G und H) aber kleiner als die Voltasche. Solche Elemente kühlen sich demnach beim Gebrauch ab (abgesehen von der durch den Widerstand im Element bedingten Wärmeentwicklung, die man beliebig klein machen kann).

Von ähnlicher Beschaffenheit sind die Ergebnisse späterer Forscher, unter denen Paalzow, J. Thomsen, F. Braun, A. Wright zu nennen sind. In Summa führen dieselben zu dem Ergebnis, dass zwischen der chemischen Energie, welche im galvanischen Element verbraucht wird, und der elektrischen Energie, welche es ausgiebt, nicht Gleichheit besteht; meist ist die chemische Energie grösser, zuweilen ist sie aber auch kleiner, und die Annahme von W. Thomson, dass beide gleich seien, gilt zwar sehr angenähert für das von ihm zuerst untersuchte Daniellsche Element, aber keineswegs allgemein.

**23. Anwendung der Thermodynamik.** Die Notwendigkeit einer Verschiedenheit (im allgemeinen) für die chemische und elektrische Energie des galvanischen Elementes wurde zuerst von W. Gibbs<sup>1)</sup> eingesehen und mathematisch formuliert. Um dieselbe Zeit veröffentlichte F. Braun<sup>2)</sup> Betrachtungen, welche die Unwahrscheinlichkeit des Thomsonschen Satzes darlegten, wenn sie auch zu keinem einfach formulierbaren Ergebnis führten. Endlich hat H. v. Helmholtz<sup>3)</sup> eine Theorie des Nutzeffekts Voltascher Elemente gegeben, welche auf einem anderen Wege zu demselben Ergebnis führte, wie die Theorie von Gibbs; durch die Schaffung des anschaulichen Begriffs der freien Energie (für isotherme Vorgänge) hat v. Helmholtz gleichzeitig das Verständnis der Theorie sehr erleichtert.

Was nun den Inhalt dieser Theorie anlangt, so giebt dieselbe nach dem allgemeinen Charakter thermodynamischer Theorien keinerlei bestimmte wenn auch hypothetische Anschauungen über die Einzelheiten der beteiligten Vorgänge, sondern stellt eine Beziehung zwischen messbaren Grössen bei denselben fest. Und zwar ergibt sich diese Beziehung in der Gestalt

<sup>1)</sup> Trans. Connecticut Ac. 3, 508. 1878. — Deutsche Ausgabe von W. Ostwald, Leipzig, 1892, S. 396.

<sup>2)</sup> Wied. 5, 182. 1878.

<sup>3)</sup> Mathem. und naturw. Mittlgn. der Berl. Akad. 1, 7. 1882.

$$E_e = E_c + \varepsilon T \frac{d\pi}{dT},$$

wo  $E_e$  die elektrische Energie,  $E_c$  die chemische Energie,  $\varepsilon$  die in dem Element bewegte Elektrizitätsmenge (die den Energiegrössen  $E_e$  und  $E_c$  proportional ist),  $\pi$  das Potential des Elements und  $T$  die absolute Temperatur ist. Die Formel zeigt, dass im allgemeinen nicht  $E_e = E_c$  ist, sondern dass noch ein Korrektionsglied hinzugefügt werden muss, dessen Betrag und Zeichen von  $\frac{d\pi}{dT}$ , dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft des Elements, abhängig ist. Je nachdem derselbe positiv oder negativ ist, giebt das Element mehr oder weniger elektrische Energie aus, als die chemische beträgt. Man kann die Beziehung auch so ausdrücken: erhöht sich die Temperatur des Elements durch den Strom, so bedingt eine äussere Temperaturerhöhung eine Stromschwächung, d. h. eine Verminderung der elektromotorischen Kraft, und umgekehrt. In dieser Form erweist sich der Satz als ein Spezialfall eines sehr allgemeinen Prinzips, welches später eingehend besprochen werden soll.

Die Prüfungen der Theorie, welche von S. Czapski<sup>1)</sup>, Gockel u. a. ausgeführt worden sind, haben zunächst nebst einigen guten auch mehrere sehr schlechte Übereinstimmungen ergeben. Indessen stellte sich in der Folge heraus, dass bei den letzteren Fällen falsche Daten für die thermochemischen Rechnungen benutzt worden waren, und die Untersuchungen von H. Jahn<sup>2)</sup>, bei welchen die Wärmetönungen unmittelbar gemessen wurden, ergaben schliesslich die Gültigkeit der Theorie.

**24. Fortsetzung.** Die im vorstehenden Paragraphen mitgeteilte Formel giebt nur eine Beziehung zwischen zwei thermischen Grössen am Element, sie gestattet aber nicht, eine elektromotorische Kraft aus anderen Daten zu berechnen. Diesen weiteren Schritt hat zuerst v. Helmholtz in seiner Theorie der Konzentrationsketten gethan.

Wenn z. B. zwei Elektroden von Zink in Zinksulfatlösungen von verschiedener Konzentration tauchen, die sich berühren, so entsteht bei der metallischen Verbindung ein Strom in dem Sinne, dass in der konzentrierteren Lösung sich Zink abscheidet (wodurch die Lösung verdünnter wird), während in der verdünnten Lösung sich Zink auflöst (wodurch sie konzentrierter wird). Man kann nun diesen Ausgleich auch derart bewirken, dass man Wasser durch Verdunstung aus der verdünnteren in die konzentriertere Lösung übergehen lässt. Da der Dampfdruck der ersten

<sup>1)</sup> Wied. 21, 209. 1884.

<sup>2)</sup> Wied. 28, 21. 1886.

grösser ist, als der der zweiten, so kann bei diesem Übergange eine endliche Arbeitsmenge gewonnen werden, welche vom Unterschiede der beiden Drucke, d. h. vom Unterschiede der Konzentration abhängig ist, und welche sich, wenn man für den Wasserdampf die Gasgesetze als gültig ansieht, berechnen lässt. Dem zweiten Hauptsatz der Energetik gemäss muss die durch einen elektrischen Strom von bestimmtem Betrage bedingte Konzentrationsänderung dieselbe Arbeit leisten können, wie sie durch eine der gleichen Konzentrationsänderung entsprechende Wasserverdampfung und -verdichtung gewonnen wird, und daraus ergibt sich die Möglichkeit, aus der Kenntnis der Dampfdrucke der beiden Lösungen und ihrer Konzentrationen die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette zu berechnen.

Nun ist nach den früher (I, 728) dargelegten Beziehungen zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck klar, dass man das gleiche Ergebnis auch ohne die Benutzung des Hilfsprozesses der Verdampfung und Wiederverdichtung erlangen muss, wenn man die Arbeit der osmotischen Drucke in Betracht zieht. Diesen Gedankengang hat W. Nernst<sup>1)</sup> durchgeführt, und insbesondere durch die Einführung der Vorstellung eines Lösungsdruckes (Nernst nennt ihn Lösungstension), der jedem löslichen Körper ebenso zukommt, wie jedem flüchtigen ein Dampfdruck, die Vorstellungen von dem Zustandekommen der elektromotorischen Kräfte zunächst in den Konzentrationsketten, sodann in den Flüssigkeitsketten überhaupt, und schliesslich in den Voltaschen Elementen vom Typus des Daniellschen sehr anschaulich gemacht.

Um eine Vorstellung von den Ergebnissen dieser Anschauungen zu erlangen, denken wir uns zunächst eine Konzentrationskette, etwa Zink in Zinksulfatlösungen von verschiedener Konzentration. Dem Zink kommt in beiden Lösungen ein bestimmter gleicher Lösungsdruck zu; indem es als Ion in Lösung tritt, muss es dabei seine elektrische Ladung aufnehmen, die es auf der anderen Seite, indem es die Lösung verlässt, wieder abgibt. Hierdurch kommt ein Strom zu stande, wenn man den Ausgleich sich vollziehen lässt, indem das Zink auf der Seite der geringeren Konzentration einen geringeren osmotischen Gegendruck der vorhandenen Zinkionen erfährt, als auf der anderen Seite, wo es von konzentrierterer Lösung umgeben ist. Verhindert man durch Isolierung der Zinkelektroden den Strom, so werden auf beiden Seiten einige Zinkionen in Lösung gehen, aber nur bis zu einer bestimmten Masse. Denn durch die Bildung von positiv geladenen Zinkionen wird das Metall negativ,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 129. 1889.



bis die elektrostatische Anziehung zwischen demselben und den Zinkionen zusammen mit dem osmotischen Druck derselben das Auftreten weiterer Ionen verhindert. Nun werden, um diesen Zustand eintreten zu lassen, in die verdünntere Flüssigkeit mehr Zinkionen treten müssen, als in die konzentriertere, und daher muss die Elektrode in der verdünnten Lösung negativer sein, als die andere. Die bei Änderungen der Konzentration zu gewinnende Arbeit ist, wie gleich erwähnt sein mag, dem Logarithmus der Konzentration, und somit dem Logarithmus des osmotischen Druckes proportional; für die elektromotorische Kraft kommt somit nicht die Differenz der Drucke selbst, sondern die ihrer Logarithmen, oder mit anderen Worten das Verhältniss der osmotischen Drucke in Betracht.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Theorie des Daniellschen Elements. Der Lösungsdruck des Zinks ist sehr viel grösser, als der des Kupfers; da nun durch die begrenzte Anzahl der  $\text{SO}_4$ -Ionen in den Salzlösungen bedingt wird, dass für jedes eintretende, elektrisch geladene Zinkion ein Kupferion austreten und seine Ladung verlieren muss, so stellt sich eine Potentialdifferenz heraus, welche dem Unterschied der Logarithmen dieser beiden Druckgrössen entspricht. In ganz derselben Weise lässt sich jedes ähnliche Element behandeln.

Es muss betont werden, dass es bisher noch nicht möglich gewesen ist, für den Lösungsdruck der Metalle die Werte zu ermitteln, so dass an der Erfahrung bisher nur solche Fälle haben geprüft werden können, wo diese Grössen sich herausheben, wie bei Konzentrations- und anderen Flüssigkeitsketten. In solchen Fällen aber hat sich eine sehr gute Übereinstimmung der Erfahrung mit der Theorie ergeben.

Es ist noch zu erwähnen, dass die von Nernst gefundenen Formeln später von M. Planck<sup>1)</sup> auf anderem Wege abgeleitet worden sind; auch hat dieser durch eigene Betrachtungen die allgemeinen Fälle der Flüssigkeitsketten, deren Bewältigung Nernst noch nicht gelungen war, der Rechnung zugänglich gemacht. Auch hier ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung.

Es ist somit alle Aussicht vorhanden, dass auf diesem Wege die vollständige und kontrollierbare Theorie des Voltaschen Elements sich wird gewinnen lassen, so dass das Problem desselben nach fast genau hundertjähriger Arbeit seine Lösung erfährt.

---

<sup>1)</sup> Wied. 40, 561. 1890.

## Zweites Kapitel. Elektrische Energetik.

1. **Allgemeines.** Wiewohl bei dem Leser dieses Buches eine allgemeine Kenntnis der Elektrizitätslehre vorausgesetzt werden muss, wird eine kurze Untersuchung und Darstellung der im vorigen Kapitel bereits benutzten und späterhin zu benutzenden Begriffe mit Rücksicht auf ihre Beziehungen zur Energetik sich doch als nützlich erweisen. Denn so dringlich gegenwärtig die Elektrizitätslehre durch die technische Anwendung der elektrischen Energie auf diese Grösse als die massgebende, (d. h. die Kosten bestimmende) hingewiesen worden ist, so ist doch das historische Vorrecht der älteren, ohne den Energiebegriff entwickelten Hypothesen noch so wirksam, dass sie auch noch gegenwärtig die Darstellung der Elektrik völlig beherrschen. Während uns in der Wärmelehre der entsprechende Energiebegriff, die Wärmemenge, vollkommen geläufig und anschaulich ist, kann man dies von dem entsprechenden Begriff der Elektrik, der elektrischen Energie, keineswegs sagen. Vielmehr beschränken sich die Anschauungen in diesem Gebiete wesentlich auf die Faktoren der elektrischen Energie, das Potential und die Elektrizitätsmenge, von denen namentlich die letztere alle Vorstellungen von Realität oder objektiver Existenz dermassen für sich in Anspruch genommen hat, dass sie kurzweg als „Elektrizität“ bezeichnet wird, und Wendungen von der Form: Die Elektrizität verhält sich so oder so — fast ausnahmslos Eigenschaften dieses Faktors, und nicht solche der elektrischen Energie angeben. Demgemäss ist es gegenwärtig noch keineswegs eine „selbstverständliche“ Wahrheit, wenn man die elektrische Energie für die eigentliche Grundlage der elektrischen Erscheinungen erklärt, und der „Elektrizität“ oder unzweideutiger Elektrizitätsmenge die ihr zukommende Bedeutung eines Kapazitätsfaktors der elektrischen Energie, vergleichbar einem Volum, einer Bewegungsgrösse oder einer Wärmekapazität, zuweist.

Wir besitzen keinen elektrischen Sinn, welcher uns die Intensitätsgrösse der elektrischen Energie unmittelbar zugänglich machte, wie es der Temperatursinn für die Intensitätsgrösse der Wärmeenergie, der Muskelsinn für die Intensitätsgrösse der Distanzenergie u. s. w. thut. Demgemäss sind wir ausser stande, von dem Vorhandensein der elektrischen Energie anders als auf mittelbare Weise Kenntnis zu nehmen; insbesondere sind es die mechanischen Beziehungen der elektrischen Energie, welche uns diese Kenntnis vermitteln.

Die elektrische Energie gehört zu den beweglichsten Energieformen, d. h. sie ist in hohem Masse unabhängig von dem Vorhandensein an-

derer Energiearten, deren regelmässiges Zusammenvorkommen zu dem Begriff der Materie geführt hat. Nur in einem Falle, der freilich für uns von besonderer Wichtigkeit ist, zeigt sich die elektrische Kapazitätsgrösse den Kapazitätsgrössen der kinetischen, Gravitations- und chemischen Energie, oder der Stoffmenge proportional. Diese Proportionalität wird durch das Grundgesetz der Elektrochemie, das Faradaysche Gesetz (II, 526), ausgedrückt. Doch kommt auch hier die Beweglichkeit der elektrischen Energie noch insofern zum Ausdruck, als an derselben Stoffmenge unter Umständen verschiedene (in rationalen Verhältnissen stehende) Elektrizitätsmengen erscheinen und dieselben auch völlig verschwinden können. Im übrigen steht die elektrische Energie ihrer Menge nach in keinem bestimmten Verhältnis zu der Materie, an der sie erscheint, wenn auch natürlich mannigfaltige Beziehungen ihrer Faktoren zu den übrigen Eigenschaften der Materie vorhanden sind.

In Bezug auf die Mitteilung der elektrischen Energie verhalten sich verschiedene Stoffe nicht übereinstimmend. Während z. B. jedes materielle Objekt fähig ist, kinetische Energie oder Wärme von einem bewegten oder warmen Körper durch unmittelbare Berührung aufzunehmen, machen sich in Bezug auf die elektrische Energie sehr viel grössere Unterschiede geltend, die von der chemischen Natur der Stoffe abhängen, aus denen die Objekte bestehen. Metallene Körper teilen sich ihre elektrische Energie in ausserordentlich kurzer Zeit mit, mit einer Geschwindigkeit, welche mit der des Lichtes,  $3 \times 10^{10}$  cm sec<sup>-1</sup>, von gleicher Ordnung ist; andere Körper, wie Schwefel, Ebonit, Harze, bedingen dagegen eine so langsame Mitteilung der elektrischen Energie, dass die Geschwindigkeit derselben für viele Zwecke praktisch als Null angesehen werden kann. Und zwar sind beide Gruppen ziemlich scharf getrennt; Mittelglieder sind zwar bekannt, doch lassen sich die chemisch wohldefinierten Stoffe in überwiegender Mehrheit unzweideutig der einen oder der anderen Gruppe anreihen. Bei chemisch einheitlichen Stoffen fanden sich die Leiter vorwiegend im festen Aggregatzustande, flüssige Leiter sind, wenigstens bei mittleren Temperaturen, selten, während flüssige Gemenge sehr häufig Leiter besonderer Art, elektrolytische Leiter, darstellen. Ob Gase überhaupt im stande sind, Träger der elektrischen Energie zu sein, ist gegenwärtig noch einigermassen zweifelhaft, und es scheint, als wenn die Frage verneint werden müsste.

Von der Wärmeleitung unterscheidet sich die Elektrizitätsleitung somit wesentlich durch ihre quantitativen Verhältnisse: während jene für alle Stoffe von wesentlich gleicher Grössenordnung ist, und ihre Verschiedenheiten das Verhältnis 1:100 schwerlich übersteigen werden,

sind die Verschiedenheiten der Leitung elektrischer Energie so bedeutend, dass sie fast über das ganze Gebiet des Messbaren gehen und namentlich die obere Grenze desselben annähernd berühren. Das Verhältnis der äussersten Werte ist statt  $10^3$  wie bei der Wärmeleitung auf etwa  $10^{20}$  oder noch höher zu schätzen.

**2. Die Faktoren der elektrischen Energie. Der Intensitätsfaktor.** Wenn ein mit Elektrizität<sup>1)</sup> behafteter Leiter mit einem unelektrischen in Berührung gebracht wird, so geht von der elektrischen Energie ein Teil auf diesen über, dessen Menge von der Beschaffenheit, insbesondere von der Form beider Leiter abhängt. Das Gleichgewicht der elektrischen Energie in beiden Leitern kann wie das Gleichgewicht jeder anderen Energie durch die Gleichheit einer bestimmten Grösse definiert werden, die ein Faktor der betreffenden Energie ist, und in der Elektrizitätslehre den Namen elektromotorische Kraft, Spannung oder Potential führt. In der Folge soll vorwiegend der letzte Name, als der unzweideutigste, benutzt werden.

Zwei Leiter, die in Berührung stehen, haben daher gleiches Potential, falls keine andere Energie vorhanden ist, welche durch einen Sprung ihrer Intensität einen kompensierenden Sprung des Potentials (II, 47) bedingt. Und die Elektrizität wird nicht im Gleichgewicht sein, wenn sie in dem betrachteten Gebiete nicht überall dasselbe Potential besitzt.

Ähnlich wie die Intensitätsgrösse der Wärme, die Temperatur, ist ein Potential durch einen Zahlenwert vollständig bestimmt, und zwischen zwei verschiedenen Potentialen giebt es keinen anderen Unterschied, als einen numerischen<sup>2)</sup>.

Der Anfangspunkt der Zählung der Potentiale ist willkürlich, indem nicht, wie bei der Wärme, ein absoluter Nullpunkt sich feststellen lässt. Die Ursache davon liegt in einer Eigentümlichkeit der Kapazitätsgrösse der elektrischen Energie, welche später erörtert werden wird. Demzufolge erscheinen bei der Messung sowohl positive wie negative Potentiale, mit denen wie mit algebraischen Grössen gerechnet werden kann. Als willkürlicher Nullpunkt kann jedes Potential angenommen

<sup>1)</sup> Wo keine Zweideutigkeit zu befürchten ist, werde ich in der Folge den kurzen Ausdruck Elektrizität für elektrische Energie benutzen; der allgemeine Gebrauch des Wortes in diesem Sinne muss im Interesse einer rationellen Nomenklatur angestrebt werden.

<sup>2)</sup> Dies ist keine allgemeine Eigenschaft der Intensitätsgrössen. Die Kraft ist z. B. ausser durch ihren numerischen Wert noch durch ihre Richtung bestimmt, und zwei dem Zahlenwert nach gleiche Kräfte sind im allgemeinen verschieden. Die Intensitätsgrössen der chemischen Energie besitzen sogar nicht einmal wie die Kräfte ein gemeinsames Mass.

werden, auf dessen Unveränderlichkeit während des Versuches man rechnen darf; meist dienen dazu ausgedehnte, mit der Erde in Berührung stehende Metallmassen, wie Gas- oder Wasserleitungsröhren.

Instrumente, welche Potentiale zu messen gestatten, heißen Elektrometer. Sie beruhen alle auf dem Prinzip, dass durch leitende Verbindung mit dem zu untersuchenden Potential eine entsprechende Menge elektrischer Energie in das Instrument tritt, und unterscheiden sich nur durch die Hilfsmittel, durch welche letztere messbar gemacht wird. Meist werden die elektrostatischen Kräfte benutzt, doch kann man die elektromagnetische Fernwirkung (im Galvanometer) und auch chemische Zustandsänderungen (im Lippmannschen Elektrometer) dazu anwenden.

**3. Bestehen von Potentialdifferenzen.** Unterschiede des Potentials können in einem Gebilde infolge der nicht augenblicklichen Mitteilung der elektrischen Energie bestehen. Befindet sich zwischen den elektrischen Teilen ein Nichtleiter, so kann ein Ruhezustand nur eintreten, wenn in dem Nichtleiter eine Kompensation der elektrischen Intensitätsdifferenz durch Intensitätsdifferenzen anderer Art bewirkt wird. Meist dient dazu die elastische Energie des Nichtleiters; in einem solchen sind daher stets Spannungen oder andere Zwangszustände vorhanden, wenn er sich zwischen Leitern von verschiedenem Potential befindet, und ein Teil der Energie bei der Herstellung eines solchen Zustandes mit verschiedenen Potentialen geht notwendig in den Nichtleiter oder das Dielektrikum über.

Ferner geschieht der Ausgleich der elektrischen Energie auf gleiches Potential nicht augenblicklich im Moment der Berührung zweier Leiter. Es besteht daher während einer messbaren Zeit im Leiter eine Reihe von verschiedenen Potentialen nebeneinander. Man kann diesen Zustand beliebig lange erhalten, wenn man dafür sorgt, dass an zwei Punkten des Leiters beständig durch passende Energiezufuhr der gleiche Potentialunterschied erhalten bleibt. Alsdann bleibt auch die Reihe der Zwischenzustände erhalten, und man hat zwar nicht einen statischen, aber doch einen stationären Zustand, in welchem die verschiedenen Punkte des Leiters auf verschiedenem Potential sind. Doch ist es eben nur möglich, diesen Zustand zu erhalten, wenn man ununterbrochen Energie zur Aufrechterhaltung desselben verbraucht, und es handelt sich nicht um einen Gleichgewichtszustand. Der Energieverbrauch ist von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher sich eine gegebene Potentialdifferenz im Leiter fortpflanzt, und zwar wächst er proportional derselben. Wir werden diese Erscheinung, welche man einen elektrischen Strom nennt, später eingehender untersuchen.

Weiter sind dauernde Potentialverschiedenheiten zwischen Stoffen möglich, wenn an ihrer Berührungsstelle die chemische Energie einen Sprung ihrer Intensität zeigt, d. h. im allgemeinen, wenn sich verschiedenartige Stoffe berühren, die in chemischer Beziehung stehen. Diese Erscheinungen sind für uns besonders wichtig, denn auf ihnen beruhen die Entdeckungen Galvanis und Voltas. Ein Voltasches Element (welches nur aus Leitern besteht) hat an seinen beiden Seiten verschiedenes Potential; die Bedingung, dass eine solche Verschiedenheit vorhanden sei, ist aber das Vorhandensein chemischer Energiedifferenzen, und ihr Ort ist an der Stelle zu suchen, wo die chemische Energie einen Sprung erleidet, nämlich an der Berührungsfläche zwischen den Metallen und den chemisch auf sie wirkenden Flüssigkeiten.

Neben dieser Ursache der Potentialunterschiede scheint es noch eine andere, sehr allgemeine zu geben, welche sich darin geltend macht, dass bei jeder Trennung zweier vorher in Berührung gewesener Körper sich elektrische Energie an den Trennungsflächen zeigt. Diese verschwindet meist für die Beobachtung infolge des Umstandes, dass die Beträge nicht gross sind und wegen der mehr oder weniger vorhandenen Leitfähigkeit der Gegenstände sich nur sehr kurze Zeit erhalten; vermeidet man aber durch passende Anordnung den Verlust, so kann man die Elektrizität regelmässig nachweisen. Im allgemeinen müssen die fraglichen Körper verschieden sein, doch genügen ausserordentlich geringe Verschiedenheiten, um unter Umständen merkliche Wirkungen hervorzubringen. Ich glaube nicht, dass diese allgemeine Berührungselektrizität mit den vorerwähnten elektrochemischen Potentialunterschieden (welche dem Faradayschen Gesetz gemäss durch Ionenbildung bedingt sind) von gleicher Natur ist; vielmehr handelt es sich in diesem Falle um Beziehungen zwischen der elektrischen und der Oberflächenenergie.

4. **Der Kapazitätsfaktor der elektrischen Energie.** Der Betrag der elektrischen Energie, welcher von einem gegebenen Gebilde infolge eines bestimmten Potentialunterschiedes aufgenommen wird, ist nach der allgemeinen Definition das Mass des Kapazitätsfaktors der elektrischen Energie. Derselbe hat den Namen der Elektrizitätsmenge erhalten. Bezeichnet man eine solche mit  $\varepsilon$ , ein Potential mit  $\pi$ , so ist, wenn  $E_\pi$  eine elektrische Energie ist,  $\varepsilon = \frac{E_\pi}{\pi}$  und  $E_\pi = \pi\varepsilon$ .

Die Elektrizitätsmenge ist diejenige Grösse, auf welche in der früheren Entwicklung der Elektrizitätslehre das Hauptgewicht gelegt wurde; die Hypothese von den elektrischen Flüssigkeiten bezieht sich auf die Kapazitätsgrösse der elektrischen Energie, und noch gegenwärtig

ist die Nomenklatur der elektrischen Vorgänge fast vollkommen von der Annahme beherrscht, dass die Elektrizitätsmengen — auch dieser Name ist hierfür charakteristisch — das den elektrischen Erscheinungen zu Grunde liegende Reale seien. Wir wissen gegenwärtig, dass diese Stelle der elektrischen Energie gebührt.

Eine solche Substanziierung von Energiekapazitäten ist uns auch sonst entgegengetreten, am ausgeprägtesten bei der Bewegungsenergie, deren Kapazitätsfaktor, die Masse, von den Meisten wohl noch gegenwärtig als das Allerrealste in der Natur angesehen wird. Die Ursache solcher Anschauungen ist die Erfahrungsthatfache von der Erhaltung der fraglichen Grösse; und das unbedingte Erhaltungsgesetz, welches für die Masse und die anderen ihr proportionalen Kapazitätsfaktoren gültig ist, hat in dem Ausdruck Substanz für diese Gruppe von Grössen ihre Fassung erhalten.

Die Frage, ob für die Elektrizitätsmengen auch ein Erhaltungsgesetz gültig ist, muss bejaht werden, wenn auch freilich das Gesetz eine andere Gestalt hat, als das von der Erhaltung der Materie. Das Gesetz lautet: Die Gesamtmenge der Elektrizität ist konstant gleich Null.

**5. Positive und negative Elektrizität.** Der Sinn dieses Satzes ist folgender. Mittels eines Gebildes, welches eine beliebig kleine Menge elektrischer Energie enthält, kann man unter bestimmten Voraussetzungen durch Zufuhr anderer (z. B. mechanischer) Energie beliebig grosse Mengen elektrischer Energie von konstantem Potentialunterschiede, d. h. beliebig grosse Elektrizitätsmengen erzeugen. Diese Mengen müssen notwendig an zwei räumlich verschiedenen Orten erscheinen; bringt man die erzeugten Elektrizitätsmengen wieder an denselben Ort zusammen, so verschwindet die elektrische Energie, und man erhält wieder Energie einer anderen Art. Es ist daher nicht möglich, elektrische Energie in einem einzelnen Punkt zu haben.

Die Kapazitätsgrösse der elektrischen Energie hat somit die Eigenschaft, dass sie stets in zwei räumlich getrennten Anteilen erscheint. Diese Anteile erweisen sich erfahrungsgemäss als numerisch gleich, sie haben aber die Eigenschaft, dass durch ihre Zusammenfügung ihr Gesamtbetrag nicht verdoppelt, sondern auf Null gebracht wird. Man kann somit, zunächst an dem gegebenen Gebilde, zwei Arten der Kapazitätsgrösse, oder zwei Arten der Elektrizitätsmenge unterscheiden.

Die Kapazitätsgrössen elektrischer Energie, welche man auf irgend einem anderen Wege hergestellt hat, zeigen unter sich zunächst denselben Gegensatz, ferner aber erweist sich, dass jede derselben mit der

einen oder der anderen Art jener Elektrizitätsmengen übereinstimmt, d. h. fügt man eine auf beliebigem Wege erhaltene Elektrizitätsmenge zu einer beliebigen anderen, so werden sich beide entweder bei einem bestimmten Betrage gegenseitig auf Null reduzieren, d. h. sich im allgemeinen subtrahieren, oder sie werden sich als unbedingt gleichartig erweisen und sich addieren.

Es giebt demnach zwei Arten der Elektrizitätsmenge, welche zu einander in der Beziehung stehen, wie die positiven und negativen Grössen der Mathematik, oder wie die entgegengesetzten Richtungen auf einer Strecke. Wegen dieser Analogie hat man sie positive und negative Elektrizität genannt. Durch Übereinkunft ist festgestellt worden, dass die Art Elektrizität, welche beim Reiben von Glas mit Metall auf dem Glas entsteht, positiv, und die, welche gleichzeitig auf dem Metall entsteht, negativ genannt werden soll. Ein galvanisches Element giebt an der Seite des Kupfers oder der Kohle positive, an der des Zinks negative Elektrizität ab<sup>1)</sup>.

6. **Elektrostatische Beziehungen.** Die Energie  $\varepsilon\pi$  zweier Elektrizitätsmengen  $+\varepsilon$  und  $-\varepsilon$ , welche den Potentialunterschied  $\pi$  haben, ist von ihrer Entfernung abhängig. Dies geht daraus hervor, dass eine Änderung dieser Entfernung nur unter Aufnahme, resp. Abgabe von Energie bewirkt werden kann. In dieser Beziehung ist die elektrische Energie mit der mechanischen unmittelbar verknüpft.

Im einfachsten Falle, wenn man nämlich die Elektrizitätsmengen in unausgedehnten Punkten befindlich annehmen darf, wirkt zwischen zwei Elektrizitätsmengen eine mechanische Kraft  $f$ , deren Betrag nach der Entdeckung Coulombs<sup>2)</sup> gegeben ist durch die Formel

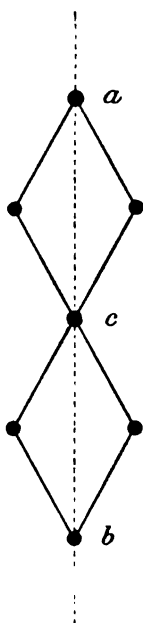


Fig. 23.

<sup>1)</sup> Um sich die Verhältnisse durch eine Analogie anschaulich zu machen, denke man sich eine Verbindung von Stäben in der Gestalt des zum Zeichnen benutzten „Storchschnabels“; der Punkt  $c$  sei fest,  $a$  und  $b$  seien nur in der Richtung der punktierten Linie  $abc$  beweglich, und im übrigen sollen sich die Stäbe frei um ihre Gelenke drehen. Wenn dann auf  $a$  und  $b$  Kräfte  $\alpha$  und  $\beta$  in der Richtung  $ca$ , resp.  $cb$  wirken, so haben wir ein Bild der elektrischen Energie, indem die Entfernungen  $ca$  und  $cb$  die Elektrizitätsmengen, die Kräfte  $\alpha$  und  $\beta$  die Potentiale darstellen.  $ca$  und  $cb$  müssen stets gleich und entgegengesetzt sein, ihre algebraische Summe ist demnach bei jeder Stellung und jedem Energieinhalt des Gebildes Null.

<sup>2)</sup> Klass. d. ex. Wiss. Nr. 13. Leipzig 1890.



$$f = - \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{r^2},$$

wo  $r$  die Entfernung beider Punkte ist<sup>1)</sup>. Nach der Entdeckung Faradays ist diese Formel insofern nicht vollständig, als noch ein Faktor neben der Entfernung die Kraft bestimmt, welche zwei Elektrizitätsmengen aufeinander ausüben. Dieser Faktor hängt von der Natur des Nichtleiters ab, welcher sich zwischen den beiden Elektrizitätsmengen befindet, und Faraday hat ihn die spezifische induktive Kapazität genannt. Gegenwärtig ist für ihn der Name Dielektrizitätskonstante üblich; wir bezeichnen ihn mit  $k$ .

Das vervollständigte Coulombsche Gesetz lautet demnach

$$f = - k \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{r^2}.$$

Da das Produkt von Kraft und Weg gleich einer Energie ist, so ist die Änderung der von der räumlichen Lage abhängigen oder elektrostatischen Energie für gleich  $- k \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{r^2} dr$  oder, da  $k$ ,  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  bei einer Änderung der Entfernung konstant bleiben,

$$dE = - k \varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{dr}{r^2} = k \varepsilon_1 \varepsilon_2 d\left(\frac{1}{r}\right).$$

Für eine Änderung der Entfernung von  $r'$  bis  $r$  haben wir

$$E_r - E_{r'} = k \varepsilon_1 \varepsilon_2 \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right),$$

und indem wir als Anfangswert der Entfernung  $r' = \infty$  setzen,

$$E_r - E_\infty = \frac{k \varepsilon_1 \varepsilon_2}{r} \text{ oder } E = E_\infty + \frac{k \varepsilon_1 \varepsilon_2}{r}.$$

Es ist bemerkenswert, dass diese Formeln für alle Fälle der elektrischen Fernwirkung gelten, wenn man auf die Zeichen der Elektrizitätsmenge Rücksicht nimmt. Hat man zwei Elektrizitätsmengen  $+\varepsilon_1$  und  $-\varepsilon_2$ , welche sich in der Entfernung  $r$  mit der Kraft

$$f = - k \frac{(+\varepsilon_1)(-\varepsilon_2)}{r^2} = \frac{k \varepsilon_1 \varepsilon_2}{r^2}$$

anziehen, so erfolgt, wenn man z. B.  $-\varepsilon_2$  durch eine gleichgrosse entgegengesetzte Elektrizitätsmenge  $+\varepsilon_2$  ersetzt, eine Abstossung mit derselben Kraft  $-\frac{k \varepsilon_1 \varepsilon_2}{r^2}$ ; das Vorzeichen giebt den Sinn der Kraft an.

Was die Wahl des Vorzeichens anlangt, so entscheidet darüber der Umstand, dass zwei gleichartige Elektrizitätsmengen sich abstossen; um

<sup>1)</sup> Wegen des Minuszeichens siehe weiter unten.

sie zu nähern, muss Energie aufgewendet werden, daher ist ihre Energie bei unendlicher Entfernung Null, und in der Entfernung  $r$  beträgt die Energie  $E_r = \frac{k\epsilon_1\epsilon_2}{r}$ . Nun ist  $E_r$  notwendig positiv, ebenso  $r$ ; auch

das Produkt  $\epsilon_1\epsilon_2$  muss positiv sein, da nach der Voraussetzung  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  gleiches Zeichen haben; für die Annahme eines negativen Zeichens der Dielektrizitätskonstante  $k$  ist gleichfalls kein Grund vorhanden, und daher ist auch das Vorzeichen des Ausdruckes  $\frac{k\epsilon_1\epsilon_2}{r}$  positiv zu setzen.

Differenziert man nach  $r$ , so folgt  $\frac{dE}{dr} = f = -k \frac{\epsilon_1\epsilon_2}{r^2}$ , wie oben angenommen wurde.

In der Formel für die Energie zweier elektrischer Mengen

$$E = E_\infty + \frac{k\epsilon_1\epsilon_2}{r}$$

ist das letzte Glied negativ, wenn beide Elektrizitätsmengen entgegengesetztes Zeichen haben, wie das regelmässig bei der Entstehung elektrischer Energie der Fall ist. Da die Energie  $E$  nicht negativ sein kann, muss  $E_\infty$  einen positiven Wert haben, der unter allen Umständen grösser ist als  $\frac{k\epsilon_1\epsilon_2}{r}$ . Es scheint darnach auf den ersten Blick, dass

$E_\infty$  unendlich gross sein müsste, da man  $\frac{k\epsilon_1\epsilon_2}{r}$  durch Verkleinern von  $r$  beliebig gross machen kann; andererseits werden wir nicht zugeben können, dass eine endliche Elektrizitätsmenge einer unendlichen Energiemenge entspricht. Daraus geht hervor, dass die Annahme,  $r$  könne beliebig verkleinert werden, unzulässig ist. Wir müssen schliessen, dass, wenn die entgegengesetzten Elektrizitätsmengen auf irgend eine Weise, etwa durch Berührung heterogener Stoffe entstehen, sie von vornherein in einer bestimmten zwar sehr kleinen aber endlichen Entfernung  $\rho$  entstehen müssen, welche den maximalen Betrag der Energie bestimmt, als deren Faktoren die Elektrizitätsmengen  $+\epsilon$  und  $-\epsilon$  auftreten können. Die Entfernung  $\rho$  ist von der Grössenordnung der sogenannten molekularen Dimensionen, zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-8}$  cm zu erwarten, doch sind bisher nur wenige Bestimmungen derselben ausgeführt worden<sup>1)</sup>.

Dividiert man den Ausdruck  $\frac{k\epsilon_1\epsilon_2}{r}$  der elektrischen Energie durch eine Elektrizitätsmenge,  $\epsilon_1$ , so erhält man ein Potential. Daher wird

<sup>1)</sup> Z. B. von Larmor, Phil. Mag. (5) 20, 429. 1885.

die Grösse  $\frac{k\varepsilon_2}{r}$  das Potential der Elektrizitätsmengen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  aufeinander genannt; wenn man  $\varepsilon_1 = 1$  setzt, so nennt man auch  $\frac{k\varepsilon_2}{r}$  kurz das Potential der Elektrizitätsmenge  $\varepsilon_2$ .

Im Inneren eines Leiters ist das Potential konstant; es besteht nirgendwo ein Potentialunterschied, und somit auch nirgendwo eine Trennung positiver und negativer Elektrizitätsmengen. Die Menge der freien oder überschüssigen Elektrizität im Inneren des Leiters muss demnach Null sein, oder freie Elektrizitätsmengen können sich nur auf der Oberfläche eines Leiters befinden, wo das Potential beim Übergange aus dem Leiter in den Nichtleiter einen Sprung erleidet.

Aus diesem Grunde ist es auch ohne Einfluss auf die elektrische Energie eines geladenen massiven Leiters, wenn man aus seinem Inneren die leitende Substanz entfernt denkt; ein hohler und ein massiver Leiter von gleicher äusserer Begrenzung verhalten sich in elektrostatischer Beziehung völlig gleich.

**7. Elektrische Ströme.** Es ist bereits angegeben worden, dass wegen der zum Ausgleich von Potentialverschiedenheiten in einem Leiter erforderlichen Zeit die dauernde Aufrechterhaltung von Potentialunterschieden unter Aufwendung einer entsprechenden Menge elektrischer Energie möglich ist. Die Erscheinung ist analog der Wärmeleitung, bei welcher gleichfalls Temperaturunterschiede, also Intensitätsunterschiede der Wärmeenergie nebeneinander dauernd bestehen bleiben, aber gleichfalls nur auf Kosten einer Wärmemenge, welche von höherer zu niedriger Temperatur geht.

Der Vorgang einer elektrischen Entladung besteht im allgemeinen in dem Verschwinden von gleichen Mengen positiver und negativer Elektrizität. Ist die Entladung durch Aufrechterhaltung der Potentiale an zwei bestimmten Punkten des Leiters stationär geworden, so ist die in der Zeiteinheit umgewandelte Energiemenge gleich dem Produkt des Potentialunterschiedes in die verschwundene Elektrizitätsmenge. Man kann sich vorstellen, dass diese verschwindenden Elektrizitätsmengen an jeder Stelle des Leiters in der Masse, als sie verschwinden, von den Quellen der elektrischen Energie aus ersetzt werden, da der Zustand der Voraussetzung gemäss stationär ist. Betrachtet man zwei Querschnitte, zwischen denen der Potentialunterschied  $\pi$  herrscht, und zwischen denen in der Zeiteinheit die Menge  $E$  elektrischer Energie in Wärme umgewandelt wird, so muss in diesem Raume in derselben Zeit die Elektrizitätsmenge  $\varepsilon = \frac{E}{\pi}$  verschwunden sein. Dieselbe besteht aus gleichen

Teilen positiver und negativer Elektrizitätsmengen, welche in entgegengesetzter Richtung eingetreten sind; da man aber, wenn man den Sinn der Elektrizitätsbewegung gleichfalls durch das Vorzeichen unterscheidet, algebraisch die Bewegung negativer Elektrizität in negativer Richtung einer Bewegung positiver Elektrizität in positiver Richtung gleich setzen kann, so ist die gesamte, durch die beiden betrachteten Querschnitte eintretende Elektrizitätsmenge, welche aus den Teilen  $+\frac{1}{2}\epsilon$  in der positiven und  $-\frac{1}{2}\epsilon$  in der negativen Richtung besteht, gleich  $\epsilon$ . Es hat sich daher die Gewohnheit befestigt, den gesamten Vorgang als eine Bewegung der positiven Elektrizitätsmenge  $\epsilon$  in einer, der positiven, Richtung zu behandeln, was rechnerisch vollkommen zulässig ist und die Darstellung vereinfacht. Hierdurch ist denn auch die Vorstellung von einem elektrischen Strome in solch einem Leiter formell gerechtfertigt, wiewohl nach der eben durchgeführten Betrachtung der Vorgang dieser Vorstellung nicht genau entspricht.

Die Menge der elektrischen Energie, welche bei gegebenem Potentialunterschiede in einem gegebenen Leiter umgewandelt wird, hängt von seiner Form, Beschaffenheit und Temperatur ab und ist caet. par. dem Potentialunterschiede proportional. Letzteres Gesetz hat sich bei den darauf gerichteten Untersuchungen als in sehr weitem Umfange gültig erwiesen; es ist in etwas anderer Gestalt von Ohm aufgestellt worden und unter seinem Namen als Grundgesetz der elektrischen Ströme bekannt.

8. **Das Ohmsche Gesetz.** Befindet sich zwischen zwei Querschnitten eines gegebenen Leiters der Potentialunterschied  $\pi$ , so kann man nach dem eben Dargelegten die Thatsache, dass behufs Aufrechterhaltung dieses Zustandes die Energiemenge  $E$  verbraucht (und in Wärme verwandelt) wird, auch in der Form ausdrücken, dass man sagt, es gehe die Elektrizitätsmenge  $\epsilon = \frac{E}{\pi}$  während dieser Zeit unter dem Druck des Potentials  $\pi$  durch den Leiter. Bezieht man weiter den Vorgang auf die Zeiteinheit, und nennt man das Verhältniss der Elektrizitätsmenge zu Zeit  $t$ , die Stromstärke  $i$ , so wird die Stromstärke proportional dem Potentialunterschiede  $\pi$  sein und im übrigen von einem Koeffizienten abhängen, welcher durch die Beschaffenheit des Leiters bestimmt wird. Ohm<sup>1)</sup> hat nun die Annahme gemacht, dass dieser Koeffizient von dem Potentialunterschiede  $\pi$  unabhängig sei; setzt man ihn gleich 1, so folgt das Ohmsche Gesetz

---

<sup>1)</sup> Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet. Berlin 1827.

$$i = l\pi \text{ oder } i = \frac{\pi}{r},$$

wo  $l = \frac{1}{r}$  gesetzt wird. Der Koeffizient  $l$  heisst die Leitfähigkeit, sein reziproker Wert  $r$  der Widerstand des Leiters.

Widerstand und Leitfähigkeit hängen von den Dimensionen des Leiters in solchem Sinne ab, dass die Leitfähigkeit eines cylindrischen Leiters, welcher nach der Richtung der Axe leitet, dem Querschnitt direkt und der Länge umgekehrt proportional ist. Im übrigen wird die Leitfähigkeit durch einen Koeffizienten bedingt, der von der chemischen Beschaffenheit, bei festen Körpern auch noch vom mechanischen Zustande und von der Temperatur abhängt.

Dass die Leitfähigkeit proportional dem Querschnitt und umgekehrt proportional der Länge ist, zeigt, dass im Leiter etwas vorhanden ist, was die dem leeren Raum zukommende Unfähigkeit zu leiten aufhebt. Während die Bewegung der Elektrizitätsmenge durch den leeren Raum die völlige Umwandlung der elektrischen Energie in Wärme hervorrufen würde, wird diese Umwandlung nur eingeschränkt, wenn „leitender“ Stoff zwischen den fraglichen Stellen vorhanden ist, und zwar um so mehr, je geringer die Belastung eines gegebenen Stromfadens mit Energie ist, d. h. je grösser der Querschnitt des Leiters ist. Im Falle der elektrolytischen Leiter sind uns diese Erscheinungen anschaulich; in diesen befinden sich Träger der Elektrizitätsmengen, die Ionen, welche gleiche Elektrizitätsmengen aufnehmen, und bei denen daher die Geschwindigkeit, mit welcher sie durch die Flüssigkeit geschoben werden, für den Transport einer gleichen Menge im umgekehrten Verhältnis ihrer Anzahl steht; da die verbrauchte Energie der Geschwindigkeit proportional ist, so sieht man, dass der Energieverbrauch im umgekehrten Verhältnis der Anzahl der Träger, d. h. für einen gegebenen Stoff im umgekehrten Verhältnis des Querschnittes des Leiters steht. Da ferner der Energieverbrauch proportional der Weglänge ist, so folgt, dass die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der Länge des Leiters ist.

Für den Fall der metallischen Leiter fehlen uns derartige Vorstellungen, da in ihnen die Bewegung der Elektrizitätsmengen von keinen materiellen Vorgängen begleitet sind, wie bei den Elektrolyten. Wegen der vollkommenen Übereinstimmung der Gesetze in beiden Fällen liegt die Vermutung nahe, dass einigermassen analoge Verhältnisse auch hier vorhanden sein werden. Nehmen wir an, dass der Vorgang, den wir als Bewegung positiver und negativer Elektrizitätsmengen bezeichnen müssen, ohne sehr bestimmte Vorstellungen mit diesem Worte verbinden

zu dürfen, nicht ohne Aufwand von Arbeit sich von Teil zu Teil in dem Metall fortpflanzen kann, und dass diese Arbeit proportional der Geschwindigkeit dieser Bewegung, d. h. proportional der durch den Querschnitt wandernden Elektrizitätsmenge ist, so erhalten wir aus dieser Annahme die experimentell festgestellte Beziehung.

Es ist noch allgemein zu beachten, dass bei der Übertragung der elektrischen Energie durch einen gegebenen Leiter der Energieverlust infolge des Widerstandes dieses Leiters nicht der Gesamtenergie proportional ist, sondern nur einen Faktor derselben, der Elektrizitätsmenge, wie aus den oben dargelegten Verhältnissen hervorgeht. Man kann somit den relativen Energieverlust in einem gegebenen Leiter beliebig einschränken, wenn man die Elektrizitätsmenge vermindert und dafür das Potential vermehrt. Es ist dies eine Beziehung, welche für die Praxis der Übertragung elektrischer Energie von hoher Bedeutung ist, die Anwendung „hochgespannter“ Ströme gestattet beträchtlich weitere und in Betracht auf das Leitungsmaterial wohlfeilere Übertragung, als die von Strömen geringer Potentialdifferenz.

9. **Das Gesetz von Joule.** Geht ein Strom durch einen Leiter, an dessen Enden die Potentialdifferenz  $\pi$  besteht, so ist, wie oben erwähnt, Energieverlust für den Durchgang der Elektrizitätsmenge  $\varepsilon$  gleich  $\varepsilon\pi$ , und diesem Energieverlust ist die im Leiter entwickelte Wärme  $W$  gleich, wenn eine Abgabe von Energie in anderer Form nicht stattfindet. Wir haben demnach  $W = \varepsilon\pi$ , und wenn wir die Wärmeentwicklung für die Zeiteinheit,  $\frac{W}{t} = q$ , bestimmen,  $q = \frac{\varepsilon\pi}{t}$ . Nun ist die Elektrizitätsmenge, dividiert durch die Zeit, gleich der Stromstärke  $i$ , und wir haben demnach  $q = i\pi$ . Eliminieren wir weiter  $\pi$  durch das Ohmsche Gesetz  $i = \frac{\pi}{r}$ , wo  $r$  der Widerstand ist, so folgt

$$q = ri^2.$$

Die Wärmeentwicklung in einem Leiter ist proportional seinem Widerstande und proportional dem Quadrat der Stromstärke.

Dies Gesetz ist von Joule<sup>1)</sup> experimentell gefunden und später durch vielfache Untersuchungen bestätigt worden. Durch Umformung kann man es noch auf die Gestalten  $q = \frac{\pi^2}{r}$  bringen; welche von den drei Formen man benutzen will, hängt davon ab, welche Grössen der Messung zugänglich sind.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 19, 260. 1841.

Bei der Benutzung des Gesetzes hat man in Betracht zu ziehen, dass, wenn man Elektrizitätsmenge und Potential in Coulomb und Volt (s. w. u.) misst, die Einheit der elektrischen Energie gleich  $10^7$  absoluten Einheiten ist. Andererseits sind  $10^7$  absolute Einheiten gleich 0.2391 cal. oder gleich 0.002391  $K$  (II, 74); somit ist eine elektrische Energie vom Betrage  $\pi\epsilon$  (Volt, Coulomb) gleich 0.2391  $\pi\epsilon$  cal. oder 0.002391  $\pi\epsilon K$ . Misst man die elektrische Energie durch Stromstärke und Widerstand, so sind, wenn diese in Ampère und Ohm ausgedrückt werden, dieselben Faktoren für die Gleichung  $q = ri^2$  in Anwendung zu bringen.

10. Die Einheiten der elektrischen Grössen. Von den elektrischen Grössen ist nur die Energie homogen mit den Energiegrössen anderer Art; die Zerlegung derselben in ihre Faktoren kann in willkürlicher Weise erfolgen. Diese Eigenschaft teilen mit der elektrischen Energie die anderen Energiearten; ausgenommen sind nur die mechanischen Energien. Bei letzteren allein ist einer der beiden Faktoren durch Raum und Zeit völlig bestimmt (siehe die Tabelle II, 18); bei allen nicht mechanischen Energien ist dagegen bis jetzt eine solche Bestimmung nicht möglich gewesen.

Es ist somit ein Irrtum, wenn man annimmt, es sei möglich, eine Elektrizitätsmenge oder irgend eine andere elektrische Grösse in „absolutem Masse“, d. h. in den Einheiten von Raum, Zeit und Masse, resp. Raum, Zeit und Energie zu bestimmen<sup>1)</sup>. Zwar ist der Irrtum, dass dies möglich sei, weit verbreitet; um so notwendiger ist es, sich von dem wirklichen Thatbestande zu überzeugen.

Als eines dieser sogenannten absoluten Systeme dient das elektrostatische. Man geht von dem Gesetze von Coulomb aus, dass zwei Elektrizitätsmengen  $\epsilon$  sich in der Entfernung  $r$  mit einer Kraft abstossen, resp. anziehen, welche dem Produkt dieser Mengen direkt und dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional ist. Es wird demnach die Grösse  $f = \frac{\epsilon\epsilon}{r^2}$  als von der Dimension einer Kraft angesehen, (und da diese in Raum, Zeit und Masse) durch  $[MLT^{-2}]$  gegeben ist, so folgt für die Elektrizitätsmenge die Dimension

$$\text{Dim.}[\epsilon] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}].$$

Diese Ableitung ist insofern fehlerhaft, als die Formel  $\frac{\epsilon\epsilon}{r^2}$  nicht

<sup>1)</sup> Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 9, 575. 1892. — Sitzungsber. d. sächs. Ges. d. Wiss. Juni 1891.

vollständig ist; die Kraft  $f$  ist ausserdem noch von der sogenannten Dielektrizitätskonstante  $k$  abhängig, und die Formel muss heissen  $f = k \frac{e e}{r^2}$ . Nun ist es offenbar vollkommen willkürlich, die Dimension der Dielektrizitätskonstante gleich Null zu setzen, und diese Willkür bleibt der oben gegebenen Dimension der Elektrizitätsmenge eigen.

Eine ganz ähnliche Vernachlässigung, die allerdings weniger offenbar ist, liegt bei der Ableitung des sogenannten absoluten elektromagnetischen Systems vor; es soll auf dieselbe daher nicht eingegangen werden. Indessen beweist schon die Thatsache, dass in der Elektrizitätslehre zwei Systeme „absoluter“ Einheiten möglich sind, nach welchen unter Benutzung derselben Einheiten für Länge, Zeit und Masse die elektrischen Grössen, wie Potential oder Elektrizitätsmenge, ganz verschiedenes Einheitsmass erhalten, dass erstens beide Systeme nicht absolut, d. h. frei von Willkür sind, und dass zweitens nach Festlegung der allgemeinen Einheiten in der Elektrizitätslehre noch eine Grösse willkürlich bestimmbar ist, denn trotz der geübten Willkür haben die gemachten Annahmen nirgendwo zu Fehlern geführt.

Wir können uns für unsere Zwecke sonach mit der Kenntnissnahme der gegenwärtig als Einheiten benutzten elektrischen Grössen begnügen, ohne auf die Art ihrer Ableitung einzugehen; auch eine Angabe ihrer sogenannten Dimensionen ist überflüssig; wohl aber sind die gegenseitigen Beziehungen der elektrischen Grössen zu beachten.

Bezeichnen wir eine Energiemenge mit  $E$ , ein Potential mit  $\pi$  und eine Elektrizitätsmenge mit  $e$ , so haben wir zunächst  $E = \pi e$ .

Aus den beiden Faktoren der elektrischen Energie leiten sich nun folgende sekundären Begriffe ab.

Die Stromstärke  $i$  ist die Elektrizitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch einen gegebenen Querschnitt fliesst. Ihre Dimension ist demnach  $[eT^{-1}]$  oder  $[E\pi^{-1}T^{-1}]$ .

Erzeugt das Potential  $\pi$  in einem gegebenen Leiter die Stromstärke  $i$ , so schreibt man dem Leiter einen Widerstand  $r$  von bestimmtem Betrage zu, welcher durch die Beziehung  $i = \frac{\pi}{r}$  definiert ist. Ein

Widerstand  $r$  hat somit die Dimension eines Potentials dividiert durch eine Stromstärke, d. h.  $[\pi e^{-1}T]$  oder  $[E e^{-2}T]$ , resp.  $[E^{-1}\pi^2T]$ .

Reziprok dem Widerstande definiert man die Leitfähigkeit  $l$ , deren Dimension demnach  $[\pi^{-1}eT^{-1}]$  ist.

Ist zur Ladung eines Leiters bis zum Potential  $\pi$  die Elektrizitätsmenge  $e$  erforderlich, so definiert man die Kapazität  $c$  dieses Leiters als



$c = \frac{\varepsilon}{\pi}$ ; die Dimensionen einer elektrischen Kapazität<sup>1)</sup> ist sonach  $[\varepsilon\pi^{-1}]$  oder  $[E\pi^{-2}]$ , resp.  $[E^{-1}\varepsilon^2]$ .

Hiermit sind die wesentlichsten Begriffe, deren wir uns weiterhin bedienen werden, erledigt.

**11. Zahlenwerte.** Zur Anwendung sind mehrere Systeme elektrischer Einheiten gelangt, von denen am verbreitetsten das sogenannte praktische elektromagnetische ist. In demselben sind die Grössen folgendermassen definiert.

Die Einheit der elektrischen Energie ist gleich  $10^7$  absoluter Einheiten, oder gleich 10 Megerg. Diese Grösse wird, namentlich in der Technik, ein Joule genannt.

Die Einheit des Potentials ist das Volt. Die Grösse desselben ist so bestimmt, dass die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elements etwa 1.1 Volt beträgt. Für genauere Messungen dient das Element von Latimer Clark, welches aus Quecksilber, Morkurosulfat, gesättigter Lösung von Zinksulfat nebst Krystallen des Salzes und amalgamiertem Zink besteht; die elektromotorische Kraft desselben beträgt 1.437 Volt bei Zimmertemperatur ( $15^\circ$ ); für jeden Grad Abweichung ist eine Korrektion von  $-0.0010$  ( $t - 15$ ) hinzuzufügen.

Die Einheit der Elektrizitätsmenge heisst das Coulomb; sie ist dadurch definiert, dass, wenn ein Coulomb einen Potentialfall von einem Volt erleidet, dadurch eine Energiemenge von  $10^7$  absoluten Einheiten frei wird. Um ein unabhängiges Mass für diese Grösse zu haben, kann man sich des Faradayschen Gesetzes bedienen: mit einem Gramm Wasserstoff oder einer chemisch äquivalenten Menge eines anderen Ions wandern 96537 Coulombs.

Die Einheit der Stromstärke heisst Ampère; sie entspricht dem Durchgang von einem Coulomb in der Sekunde durch den betrachteten Querschnitt. Stromstärken werden meist mittels der Tangentenbussole oder des Galvanometers gemessen; auch kann man sich des Voltameters bedienen, doch gehört dann eine Zeitmessung dazu.

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm. Ein Leiter, in welchem durch einen Potentialfall von einem Volt die Stromstärke von einem Ampère entsteht, hat den Widerstand von einem Ohm. Man erhält einen solchen Leiter, wenn man einen Quecksilberfaden von einem Quadratmillimeter Querschnitt und 106.3 cm Länge bei  $0^\circ$  anwendet.

<sup>1)</sup> Diese elektrische Kapazität darf nicht mit der energetischen Kapazitätsgrösse verwechselt werden, welche in der Elektrizitätslehre durch die Elektrizitätsmenge dargestellt ist.

Widerstände werden durch unmittelbaren Vergleich mit bekannten Widerständen, die aus Neusilber oder ähnlichen Legierungen hergestellt werden, gemessen. Die Methoden des Vergleichs sind sehr mannigfaltig; man kann den Versuch auf die Messung eines Potentials, einer Elektrizitätsmenge oder einer Stromstärke hinausführen; meist benutzt man die letztere.

Die Einheit der Leitfähigkeit hat bisher keinen Namen erhalten. Da die Leitfähigkeit der reziproke Wert des Widerstandes ist, so gelten die dort dargelegten Beziehungen mit den entsprechenden Abänderungen auch hier.

Die Einheit der Kapazität heisst Farad; ein Leiter hat die Kapazität von einem Farad, wenn er infolge einer Potentialdifferenz von einem Volt die Ladung von einem Coulomb annimmt. Es gehören Leiter von ungeheuren Dimensionen hierzu, so dass für die gewöhnlichen Anwendungen der millionste Teil, das Mikrofarad, im Gebrauch ist. Für das Mikrofarad ist zunächst keine praktisch ausführbare Definition vorhanden; wohl aber lässt sich im Falle einer leitenden Kugel, welche von anderen Leitern weit entfernt ist, eine Beziehung zwischen dem Radius derselben und ihrer Kapazität angeben. Denn die Kapazität ist in diesem Falle nur von den Dimensionen der Kugel<sup>1)</sup> abhängig, sie ist dem Radius proportional und beträgt  $\frac{r}{9} \times 10^{-11} \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}}$  oder Farad. Man sieht hieraus, wie ungeheuer gross eine leitende Kugel von der Kapazität eines Farad sein müsste; die Erdkugel hat dieser Formel gemäss nur eine Kapazität von etwa 0.0007 Farad.

Wegen dieses Umstandes führt man Messungen von Kapazitäten, wenn solche erforderlich sind, im allgemeinen auf Messungen von Elektrizitätsmengen und Potentialen zurück.

12. **Das elektrostatische System.** Geht man von den Fernwirkungen der elektrischen Energie aus, so kann man die Einheit der Elektrizitätsmenge als die Menge bestimmen, welche, von einer ihr gleichen Menge um die Längeneinheit entfernt, die Einheit der Kraft ausübt. Bei Anwendung der gegenwärtig üblichen Einheiten ist dies die Elektrizitätsmenge, welche in 1 cm Entfernung von der ihr gleichen der Masse eines Gramms die Beschleunigung von einem Centimeter in der Sekunde erteilt.

---

<sup>1)</sup> Die Kapazität hängt ausserdem von der Dielektrizitätskonstante des Mittels ab, in welchem die Kugel sich befindet; die Definition gilt streng genommen für eine Kugel im Vakuum, doch fällt der Wert praktisch mit dem für atmosphärische Luft zusammen.

Wie schon erwähnt, hängt diese Grösse von der Dielektrizitätskonstante ab; praktisch benutzt man die der Luft, welche somit als Einheit dient.

Die auf diese Weise bestimmte Elektrizitätsmenge ist sehr viel kleiner, als das Coulomb. Das Verhältnis zwischen beiden ist  $1 \text{ Coul.} = 3 \times 10^9$  elektrostatische Einheiten. Der Faktor  $3 \times 10^9$  ist sehr nahe der zehnte Teil von der Geschwindigkeit des Lichtes.

Im elektrostatischen System dient ferner als Einheit der Energie das Erg selbst, und nicht, wie im praktischen elektromagnetischen System,  $10^7$  Erg. Demgemäss ist die Einheit des elektrostatischen Potentials nicht  $3 \times 10^9$  mal grösser, als das Volt, sondern der Faktor ist noch mit  $10^7$  zu dividieren, und ergibt die elektrostatische Einheit gleich 300 Volt oder 1 Volt gleich  $\frac{1}{300}$  Einheit des elektrostatischen Potentials. Mit Hilfe dieser Koeffizienten und der S. 574 gegebenen Beziehungen ist es leicht, den Übergang von einem System auf das andere auszuführen.

Eine leitende Kugel von 1 ccm Radius hat die Einheit der elektrostatischen Kapazität. Ladet man also eine solche Kugel auf ein Potential von 300 Volt, so enthält sie die Einheit der elektrostatisch gemessenen Elektrizitätsmenge.

13. Die Umwandlungen der elektrischen Energie. Dass elektrische Energie eine den anderen Energiearten homogene Substanz ist und dem Gesetz der proportionalen Umwandelbarkeit in ausgedehntem Masse gehorcht, tritt gegenwärtig durch die Elektrotechnik, welche auf diesen Umwandlungen beruht, ausserordentlich deutlich in die Erscheinung. Der wissenschaftliche Nachweis, dass diese Umwandlungen quantitativ erfolgen, ist zuerst wohl von Wilhelm Weber geführt worden, welcher die mechanischen Wirkungen elektrischer Ströme in absolutem Masse bestimmen lehrte und die Gesetze derselben unter Voraussetzung des ersten Energiesatzes in Übereinstimmung mit der Erfahrung ableitete.

Anschanlicher, wenn auch lange nicht so genau, war der Versuch, welchen Favre<sup>1)</sup> ausführte, indem er einen elektromagnetischen Motor durch einen Strom betrieb, dessen Betrag in Wärmemass gemessen wurde. Es war eine Anzahl Voltascher Elemente in einem Kalorimeter untergebracht, und es wurde zunächst die Wärmemenge bestimmt, welche bei der Auflösung von einem Äquivalent Zink frei wurde, wenn gar keine Energie nach aussen ging. Diese Menge war 186.6 K. Nun wurde in

<sup>1)</sup> C. r. 45, 57. 1857.

dasselbe Kalorimeter ein kleiner elektromagnetischer Motor gebracht, welcher während der Auflösung von einem Äquivalent Zink 131 Kilogrammmer Arbeit leistete. Da 42.4 Kilogrammmer gleich 1  $K$  sind, so ist elektrische Energie im Betrage von 3.1  $K$  zu mechanischer Arbeit verbraucht worden; thatsächlich wurde die Wärmeentwicklung nur gleich 183.7  $K$ , also um 2.9  $K$  geringer beobachtet. Der Unterschied bleibt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Sehr mannigfaltig ist der erste Hauptsatz für die Umwandlung elektrischer Energie in Wärme geprüft worden. Der Ausdruck der hier bestehenden Beziehungen ist das Joulesche Gesetz (S. 572). Die Einzelheiten dieser Prüfungen können hier nicht dargelegt werden; überlegt man, dass die Einheiten der elektrischen Grössen durch mechanische Messungen definiert worden sind, so sieht man, dass die Messung der Wärmemenge, welche aus einer bekannten Elektrizitätsmenge durch einen bekannten Potentialfall erhalten wird, zu einer Bestimmung des mechanischen Äquivalents der Wärme führt. Derartige Bestimmungen sind vielfach ausgeführt worden und haben stets eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem durch unmittelbare Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme erhaltenen Äquivalent ergeben.

Was endlich die Umwandlung elektrischer Energie in chemische anlangt, so ist auch hier das Äquivalenzgesetz zuerst von Joule bewiesen worden. Sehr eingehend hat J. P. Favre<sup>1)</sup> sich mit dem Nachweis beschäftigt.

Es wurde eine Voltasche Batterie in ein Kalorimeter gebracht, welche, wenn keine Energie nach aussen trat, auf ein Äquivalent Zink 188.0  $K$  entwickelte. Als in den Strom ein Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet wurde, betrug die Wärmeentwicklung nur 117.7  $K$ ; die fehlenden 70.3  $K$  waren zur Trennung des Wasserstoffs und Sauerstoffs verbraucht worden. Die Verbrennungswärme des entwickelten Knallgases betrug 68.9  $K$ , was mit dem Wert 70.3  $K$  genügend stimmt. Als im Voltameter Kupfersulfat zwischen Platinelektroden zerlegt wurde, wobei es in Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt, wurden 60.7  $K$  zu wenig im Kalorimeter gefunden, während die Verbindungswärme des zerlegten Kupfersulfats aus Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff 59.2  $K$  beträgt. Als Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden sich im Voltameter befand, wobei die chemische Arbeit Null ist, wurden 187.0  $K$ , praktisch identisch mit den früher beobachteten 188.0  $K$ , gefunden.

---

<sup>1)</sup> C. r. 39, 1213. 1854.

Ebenso hat Favre<sup>1)</sup> die Äquivalenzbeziehung bei dem entgegengesetzten Vorgang der Umwandlung chemischer Energie in elektrische geprüft.

Er stellte eine Voltasche Batterie aus Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure zusammen und brachte sie in ein Kalorimeter. Wenn beide Metalle durch dünne Platindrähte von verschiedener Länge, die sich ausserhalb des Kalorimeters befanden, verbunden wurden, so fand die chemische Wirkung zwischen Zink und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung statt. Gleichzeitig erwärmte sich das galvanische Element, und auf 1 g entwickelten Wasserstoff zeigte das Kalorimeter 131, 117, 104, 90 und 84 K, als nacheinander immer längere Platindrähte eingeschaltet wurden. Die Wärmeentwicklung bei der unmittelbaren Auflösung des Zinks in Schwefelsäure, ohne elektrischen Strom, beträgt 181 K; es ist somit ein Drittel bis über die Hälfte der chemischen Energie nicht wie gewöhnlich als Wärme erschienen, sondern als elektrische Energie in den Platindraht übergegangen. Als aber diese Versuche so wiederholt wurden, dass der eingeschaltete Platindraht gleichfalls sich im Kalorimeter befand, erwies sich die gesamte Wärmeentwicklung konstant, sie betrug 181, 182, 182, 180 und 181 K.

Die vorstehend dargelegten Versuche sind nicht die einzigen über diesen Gegenstand; insbesondere hat H. Jahn<sup>2)</sup> in neuerer Zeit unter erheblicher Verfeinerung der Messmethoden ähnliche Arbeiten durchgeführt. Die Ergebnisse waren stets dieselben.

Gemäss dem Inhalt des ersten Hauptsatzes beziehen sich alle diese Messungen auf die Beträge der verschiedenen Energien, falls Umwandlung stattfindet; die Frage, ob und in welchem Betrage die Umwandlung erfolgt, wird hierdurch nicht berührt. Die Beantwortung dieser Frage gehört dem Gebiete des zweiten Hauptsatzes der Energetik an und wird später in einem besonderen Kapitel behandelt werden.

---

### Drittes Kapitel. Das Gesetz von Faraday.

1. **Leiter erster und zweiter Klasse.** Bereits Volta trennte die Stoffe, welche Leiter der Elektrizität sind, in zwei Klassen. Zu der ersten rechnete er die Metalle, Kohle, einige Erze, zur zweiten wässrige Flüssigkeiten aller Art, Säuren und dergleichen. Die Leiter der ersten Klasse leiten den Strom, ohne eine andere Änderung zu erfahren, als

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 40, 292. 1854.

<sup>2)</sup> Wied. 25, 49. 1885; lb. 31, 925. 1887.

eine Erwärmung. Die Leiter der zweiten Klasse leiten den Strom unter chemischer Zersetzung (die allerdings meist nur an solchen Stellen sichtbar wird, wo sie an Leiter erster Klasse grenzen).

Einen anderen Unterschied, der sich in der Folge als äusserst wichtig erweisen wird, fand Volta gleichfalls auf. Es ist unmöglich, aus Leitern erster Klasse ein galvanisches Element zu bilden, d. h. sie so anzuordnen, dass man aus ihnen einen Strom erhält. Wohl aber ist es möglich, sowohl durch Verbindung von verschiedenen Leitern erster und zweiter Klasse, wie auch von Leitern zweiter Klasse allein ein Element und einen Strom zu erhalten. Das heisst mit anderen Worten: die Leiter zweiter Klasse sind diejenigen, welche allein die Energie liefern können, die sich im galvanischen Element in elektrische verwandelt.

Leiter zweiter Klasse müssen, da sie unter chemischer Zersetzung leiten, notwendig zusammengesetzte Stoffe sein. Indessen haben keineswegs alle zusammengesetzten Stoffe die Fähigkeit, zu leiten. Diese kommt den geschmolzenen und in Wasser gelösten Salzen ziemlich allgemein zu. Dagegen ist, wie F. Kohlrausch hervorgehoben hat<sup>1)</sup>, kein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger reiner Stoff bekannt, welcher ein einigermaßen guter Leiter zweiter Klasse wäre; insbesondere sind die reinen Säuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff etc., welche in wässriger Lösung teilweise zu den besten Leitern gehören, sämtlich Nichtleiter.

Allen Leitern kommt die Fähigkeit zu, ihre Bestandteile leicht in chemischen Reaktionen gegen andere auszutauschen (vgl. S. 544).

**2. Das Gesetz von Faraday.** Die Geschichte der Entdeckung Faradays über den Zusammenhang der Elektrizitätsmenge und der Menge des zersetzten Elektrolyts ist bereits mitgeteilt worden. Faraday hat unzweifelhaft die ganze Tragweite seiner Entdeckung nicht völlig übersehen, wie dies bei einer so überaus weitreichenden und wichtigen Beziehung kaum anders möglich war. Suchen wir nach der allgemeinsten Form für den Ausspruch dieses Gesetzes, so können wir es wie folgt formulieren:

Alle Elektrizitätsbewegung erfolgt in Elektrolyten nur unter gleichzeitiger Bewegung der Ionen, und zwar so, dass mit gleichen Elektrizitätsmengen sich chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen bewegen.

Es ist im Lichte dieses Gesetzes somit gerechtfertigt, wenn wir die

---

<sup>1)</sup> Pogg. 159, 271. 1876.

verschiedenen Ionen als mit gleichen Mengen positiver oder negativer Elektrizität behaftet ansehen, welche an die Ionen gefesselt ist. Werden irgendwelche elektrische Kräfte auf den Elektrolyt ausgeübt, so müssen die Ionen denselben folgen; werden umgekehrt irgendwelche Kräfte auf die ponderable Substanz der Ionen ausgeübt, so müssen die elektrischen Ladungen der Ionen folgen. Dadurch wird bedingt, dass alle elektromotorischen Kräfte ponderomotorische Wirkungen, und ebenso alle ponderomotorischen Kräfte elektromotorische Wirkungen auf Elektrolyte haben<sup>1)</sup>.

Wie aus dem Ausspruche des Gesetzes hervorgeht, handelt es sich bei demselben keineswegs allein um die Wirkungen der Elektrolyse, sondern es gilt für jede Art der Elektrizitätsbewegung in Leitern zweiter Klasse. Wenn in einem Elektrolyt ein in sich zurückkehrender Strom (z. B. durch Induktion) erzeugt wird, so kann, wie schon Grotthuss einseh (S. 536), auch ein solcher nicht ohne entsprechende Ionenbewegung stattfinden, obwohl bei der Abwesenheit von Elektroden keinerlei Ausscheidung der Ionenstoffe oder Zersetzung des Elektrolyts eintritt.

Die Behaftung der Ionen mit gleichen Elektrizitätsmengen, wie sie das Faradaysche Gesetz ergibt, sagt nichts über die elektrische Energie aus, denn es handelt sich nur um die Kapazitätsgrösse der letzteren: chemisch äquivalente Ionenmengen haben gleiche Kapazität für elektrische Energie. Darin ist das Faradaysche Gesetz analog dem von Dulong und Petit, welches für Elemente und für analoge Verbindungen in Bezug auf die Atomgewichte, resp. Formelgewichte gleiche Wärmekapazität ausspricht. Man kann also anschaulich sagen: äquivalente Mengen verschiedener Ionen haben gleichen Fassungsraum für elektrische Energie. Es ist wichtig, sich diesen Sinn des Gesetzes gegenwärtig zu halten, da in dieser Beziehung häufig genug eine falsche Auffassung Platz gegriffen hat.

**3. Die Genauigkeit des Faradayschen Gesetzes.** Seinem zweifachen Inhalte gemäss kann das Gesetz nach zweierlei Richtung auf seine Genauigkeit geprüft werden: einmal in Bezug auf die Proportionalität zwischen Elektrizitäts- und Stoffmenge der Ionen; zweitens in Bezug auf die Äquivalenzbeziehung bei verschiedenen Ionen. In beiden Richtungen hat sich das Gesetz als eines der wenigen strengen Gesetze erwiesen, d. h. die beobachteten Abweichungen betragen nicht mehr, als die unvermeidlichen Versuchsfehler es bedingen.

Was den ersten Punkt anlangt, so hatte schon Faraday ihn in

<sup>1)</sup> Vgl. W. Nernst, Ztschr. f. ph. Ch. 2, 636. 1888.

mannigfaltiger Weise geprüft, doch entsprechend der ganzen mehr qualitativen Art seines Arbeitens ohne genaue Angaben der Grenzen der von ihm erreichten Genauigkeit. Auch nahm er später<sup>1)</sup> die Existenz einer „metallischen“ Leitung in den Elektrolyten neben der elektrolytischen an, und verschiedene andere Forscher, wie Despretz und Foucault schlossen sich dieser Meinung an. In solchem Falle müssten, wenn nicht die metallisch geleitete Elektrizitätsmenge der elektrolytisch geleiteten genau proportional ist, die von verschiedenen starken Strömen abgeschiedenen Stoffmengen der Stromstärke nicht proportional sein. Insbesondere müssten, wenn Faradays Annahme richtig wäre, dass erst von einer bestimmten Stromstärke ab die elektrolytische Leitung eintritt, schwache Ströme relativ weniger Ionen ausscheiden, als starke.

Diese letztere Frage wurde von Buff<sup>2)</sup> eingehend geprüft, indem er in den Stromkreis eines kleinen Daniellschen Elementes ein Silber-voltameter nebst einer empfindlichen Tangentenbussole einschaltete und den Ausschlag der letzteren mit der niedergeschlagenen, resp. aufgelösten Silbermenge verglich. Die Ergebnisse sprachen durchaus für die Richtigkeit des elektrolytischen Gesetzes. Bei verschiedenen Stromstärken, deren äusserte Werte sich wie 40 zu 1 verhielten, wurde beispielsweise folgender Vergleich der beobachteten und berechneten Silbermengen erhalten

| beob. | ber.  |
|-------|-------|
| 63.1  | 63.09 |
| 63.3  | 63.37 |
| 76.55 | 76.88 |
| 72.3  | 72.43 |

Der ganze Umfang der angewendeten Stromstärken erstreckte sich über das Verhältnis 1:200, und die schwächsten Ströme waren so gering, dass sie täglich nur 7 Milligramm Silber absetzten.

Eine weitere, sehr genaue Bestätigung des Faradayschen Gesetzes liegt in den Bestimmungen des elektrochemischen Äquivalentes des Wasserstoffes oder Silbers in absolutem Masse, d. h. mit Beziehung auf die oben (S. 575) definierte Einheit der Elektrizitätsmenge. Die Einzelheiten dieser von Lord Rayleigh und M. Sidgewick einerseits, von F. und W. Kohlrausch andererseits ausgeführten Bestimmungen werden weiter unten erwähnt werden; hier soll nur in Beziehung auf unsere Frage hervorgehoben werden, dass die Versuche, zu denen naturgemäss verschiedene Stromstärken verwendet wurden, eine äusserst genaue Pro-

<sup>1)</sup> Exp. Res. 8, No. 916. 1834.

<sup>2)</sup> L. A. 85, 1. 1853.



portionalität zwischen der Elektrizitätsmenge und der Silbermenge ergeben haben.

Endlich ist die Thatsache, dass auch ausserordentlich kleine Elektrizitätsmengen in Elektrolyten nur unter gleichzeitiger Ionenbewegung sich bewegen können, von mir gemeinsam mit Nernst<sup>1)</sup> durch einige Versuche nachgewiesen worden, bei welchen Elektrizitätsmengen von 0.000005 Coulomb und weniger in Anwendung kamen. Auch hier ergab sich, dass selbst diese Elektrizitätsmengen aus verdünnter Schwefelsäure nicht an eine Kathode treten können, ohne eine entsprechende Menge Wasserstoff frei zu machen, und wenn auch unter diesen Umständen eine genaue Messung nicht auszuführen war, so ergab doch eine Schätzung eine hinlängliche Übereinstimmung der beobachteten Wasserstoffmenge mit der aus der bewegten Elektrizitätsmenge nach dem Faradayschen Gesetz berechneten.

4. Das Äquivalenzgesetz. Auch in Bezug auf den Satz, dass mit gleichen Elektrizitätsmengen genau äquivalente Mengen verschiedener Ionen an den Elektroden erscheinen, hat Faraday sich zunächst mit ziemlich groben Annäherungen begnügt. Doch auch hier hat die Folgezeit gezeigt, dass das Gesetz als ein vollkommen genaues zu betrachten ist. So hat Soret<sup>2)</sup> in denselben Stromkreis je ein Voltameter mit Kupfersulfatlösung und mit einer Lösung eines anderen Kupfersalzes geschaltet und die Niederschläge an beiden Kathoden verglichen. Sowohl die Anwendung verschiedener Konzentrationen, wie verschiedener Salze (Kupfernitrat, -phosphat, -acetat), wie endlich der Zusatz fremder Salze zu den Kupferlösungen brachte nie Unterschiede hervor, die einige Zehntelprozente überstiegen.

Die Genauigkeit des Äquivalenzgesetzes ist weiter dadurch einer sehr scharfen Prüfung unterzogen worden, dass in Hinblick auf praktische Anwendung das Verhältnis zwischen den gleichzeitig abgeschiedenen Mengen von Silber und Kupfer in entsprechenden Voltametern sehr genau ermittelt worden ist. So fand Lord Rayleigh<sup>3)</sup> das Verhältnis zwischen beiden wie 1:3.406, Gray<sup>4)</sup> fand 3.4013 und Shaw<sup>5)</sup> endlich 3.3998. Nimmt man 63.60 als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Kupfers nach der letzten Arbeit von Richards<sup>6)</sup> an, so ist das Verhält-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 3, 120. 1889.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 42, 257. 1854.

<sup>3)</sup> Phil. trans. 1884, 2, 458.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (5) 22, 389. 1886.

<sup>5)</sup> Phil. Mag. (6) 23, 138. 1887.

<sup>6)</sup> Proc. Amer. Acad. 26, 240. 1891.

nis 3.3942; für Cu = 63.44 ist es 3.4034. Die obigen Zahlen fallen zwischen diese Grenzen.

Endlich lässt sich die Notwendigkeit des Faradayschen Gesetzes auf Grund der Thatsache, dass bei chemischen Vorgängen zwischen Elektrolyten niemals freie Elektrizität entsteht, allgemein ableiten. Nennen wir A die Menge Elektrizität, welche mit einem Gramm Wasserstoff verbunden ist, so ist die Menge negativer Elektrizität an 35.46 g Chlorionen gleich — A, weil diese Menge Chlorionen mit 1 g Wasserstoffionen zu elektrisch neutralem Chlorwasserstoff zusammentritt. Ebenso gross ist die Menge der negativen Elektrizität auf jedem anderen Äquivalentgewicht einer mit 1 g Wasserstoff zu einem Elektrolyt verbindbaren Menge eines negativen Ions, weil jedes derselben die positive Ladung von 1 g Wasserstoff genau zu neutralisieren vermag. Dieselbe Schlussweise gilt für alle positiven Ionen, indem man dieselben z. B. mit 35.46 g Chlor verbunden denkt.

Wir sehen demnach, dass der zweite Teil des Faradayschen Gesetzes eine notwendige Folge des ersten Teiles, sowie der Thatsache ist, dass bei keinerlei Umsetzung der Ionen zwischen Elektrolyten Produkte erhalten werden, welche einen Überschuss von positiver oder negativer Elektrizität enthalten. Bei den ausserordentlich grossen Elektrizitätsmengen, welche an den Ionen haften (vgl. w. u.), ist dieser Nachweis ein sehr genauer, da auch eine sehr geringe Abweichung von dem Gesetze sehr grosse elektrische Ladungen hervorbringen müsste.

Man kann noch einen Schritt weiter gehen und auf Grund des allgemeinen Gesetzes, dass die algebraische Summe der bei irgend welchen Vorgängen entstehenden Elektrizitätsmengen stets gleich Null ist, von vornherein die Unmöglichkeit behaupten, dass bei der Trennung eines elektrisch neutralen Elektrolyts in seine Ionen andere, als äquivalente Elektrizitätsmengen entstehen. Da nach dem ersten Faradayschen Gesetz z. B. die Wasserstoffmenge, die man aus beliebigen Säuren erhält, für dieselbe Elektrizitätsmenge gleich sein muss, so müssen auch die Ladungen aller mit derselben Wasserstoffmenge verbunden gewesenen negativen Ionen gleich sein. Dasselbe gilt für die positiven Ionen.

5. Das elektrochemische Äquivalent. Die ersten, welche versucht haben, die Elektrizitätsmenge, welche an einem Gramm Wasserstoff befindlich ist, in absolutem Masse auszudrücken, waren W. Weber und R. Kohlrausch<sup>1)</sup>. Zwar hatte schon Faraday<sup>2)</sup> ermittelt, dass diese

<sup>1)</sup> Pogg. 99, 10. 1856 nach Abhandl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss., Bd. 5, 1856.

<sup>2)</sup> Exp. Res. Ser. III, § 371.

Menge im Vergleich zu der, welche gewöhnliche Elektrisiermaschinen liefern, ganz unerwartet gross ausfiel, doch sind seine Angaben nicht berechenbar. Erst Weber und Kohlrausch haben im Anschluss an die von Gauss begründete und von Weber weiter entwickelte Zurückführung der elektrischen Erscheinungen auf mechanisches Mass die Elektrizitätsmenge bestimmt, welche einem Milligramm Wasser zugeführt werden muss, um es in Sauerstoff und Wasserstoff zu verwandeln, und  $1.6 \times 10^{13}$  Einheiten gefunden, wobei als Einheit die Elektrizitätsmenge dient, welche in 1 mm Entfernung einem Milligramm Masse die Beschleunigung von 1 mm pro Sekunde erteilt, wenn auf diesem Milligramm Masse eine gleiche Elektrizitätsmenge befindlich ist.

Mit der Ausbildung der sogenannten absoluten Masse, welche seit den siebenziger Jahren unter dem Einfluss der rapid sich entwickelnden Elektrotechnik erfolgte, ist auch diese Konstante von neuem bestimmt und auf das praktische elektromagnetische Mass (S. 575) bezogen worden. Wir besitzen Angaben darüber zunächst von Mascart<sup>1)</sup>, welcher fand, dass ein Coulomb mit 1.1124, nach späterer Angabe 1.1156 mg Silber verbunden sei. Lord Rayleigh und Mrs. Sidgewick<sup>2)</sup> erhielten in einer überaus sorgfältigen Arbeit 1.1179 mg, und endlich fanden F. und W. Kohlrausch<sup>3)</sup> zu gleicher Zeit 1.1183. Da die beiden letzten, nach ganz verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen nur um 0.0002 von ihrem Mittel abweichen, so darf die Konstante auf 1.1181 mit dem wahrscheinlichen Fehler  $\pm 0.0002$  gesetzt werden.

Nun ist das Atomgewicht des Silbers gleich 107.938; mit dieser Menge, und somit überhaupt einem Grammäquivalent irgend eines Ions wandern somit 96537 Coulomb, welche Zahl als die elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge anzusehen ist. Umgekehrt bedarf es zum Transport von einem Coulomb der 0.000010359 fachen Menge eines Grammäquivalents von einem beliebigen Ion.

6. Die Ionen. In der von Faraday<sup>4)</sup> gegebenen Tabelle der Ionen erscheinen als Anionen neben Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod etc. noch Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure etc., und ebenso als Kationen neben Wasserstoff, Kalium, Natrium, Blei, Kupfer noch Ammoniak, Kali Natron, Baryt, Kalk und andere Oxyde und Hydroxyde. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass Faraday Atomgruppen wie  $\text{SO}^3$ ,  $\text{N}^2\text{O}^5$ ,  $\text{NH}^3$   $\text{CaO}$  als Ionen angesehen hat. Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Metallsalzen nahm er nach Berzelius an, dass primär Wasser zer-

<sup>1)</sup> Journ. de Phys. (2) 1, 109. 1883 und 3, 283. 1884.

<sup>2)</sup> Phil. trans. 1884, 2, 411.

<sup>3)</sup> Wied. 27, 1. 1886.

<sup>4)</sup> Exp. Res. Ser. VII, § 846.

setzt würde, und der naszierende Wasserstoff die Metalle, wie Zink, Blei, Kupfer, Silber etc. aus der Lösung reduziere.

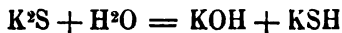
Diese Anschauungen haben sich im Laufe der Zeit als irrig erwiesen. Es wurde schon (S. 532) erwähnt, dass die in der Chemie durch Liebig, in der Elektrochemie durch Daniell durchgeführte Davysche Theorie der Säuren und Salze die älteren Anschauungen bald verdrängte, und dass Hittorf die Nichtbeteiligung des Wassers bei der elektrolytischen Leitung in wässrigen Lösungen nachwies. Dementsprechend sind als Ionen folgende Elemente und Gruppen aufzufassen.

Anionen: Cl, Br, J, Fe, OH, NO<sup>2</sup>, NO<sup>3</sup>, ClO<sup>3</sup>, ClO<sup>4</sup>, SO<sup>4</sup>, SeO<sup>4</sup>, PO<sup>4</sup>, AsO<sup>4</sup> etc.

Kationen: Die meisten Metalle, H, NH<sup>4</sup> und die organischen Substitutionsprodukte des NH<sup>4</sup>, PH<sup>4</sup>, AsH<sup>4</sup>, ferner SR<sup>3</sup>, SeR<sup>3</sup>, TeR<sup>3</sup> etc., wo unter R Kohlenwasserstoffradikale verstanden sind.

Allgemein kann man sagen: Anion ist alles, was mit Wasserstoff oder Kalium oder einem ähnlichen Metall, Kation alles, was mit Chlor oder NO<sup>3</sup> oder einem ähnlichen Säurerest einen Elektrolyt bilden kann.

Unter die Anionen ist auch Sauerstoff und Schwefel, Selen, Tellur zu rechnen, indessen kommen sie selten als solche vor. In wässrigen Lösungen erscheinen diese Elemente nicht als Ionen, sondern statt ihrer die Wasserstoffverbindungen von der Art des Hydroxyls, nämlich OH, SH, SeH, TeH. Denn die löslichen Sulfide, Selenide und Telluride existieren nicht als solche, sondern als Gemenge von Sulfhydriten etc. und Hydroxyden, indem z. B. Schwefelkalium mit Wasser nach der Formel



zerfällt. Da aber Bleioxyd, Schwefelkalium etc. in geschmolzenem Zustande Elektrolyte sind, so ist man berechtigt, in ihnen die Ionen O, S etc. anzunehmen.

Man muss die Ionen in ein- und mehrwertige unterscheiden. Es kann die Frage aufgeworfen werden, ob es nicht einfacher wäre, wie in den Gmelinschen Äquivalentformeln versucht wurde, alle Ionen als einwertig zu betrachten, also z. B. anzunehmen, das zweiwertige Ion SO<sup>4</sup> bestehe nicht als solches, sondern statt seiner bestehen zwei einwertige Ionen sO<sup>2</sup>, wo  $s = \frac{1}{2} S = 16$  gesetzt ist. Man darf eine solche Vermutung nicht von vornherein mit dem Hinweis darauf ablehnen, dass das „richtige“ Atomgewicht des Schwefels 32 sei und nicht halbiert werden dürfe, denn es handelt sich eben um die Frage, ob das für andere Beziehungen „richtige“, d. h. geeignetste Atomgewicht 32 auch für elektrochemische Verhältnisse das angemessenste ist.

Die Frage kommt somit darauf hinaus, ob Ionen, für welche nach den anderweit gültigen Atom- und Molekulargewichten Mehrwertigkeit angenommen werden muss, sich auch in Bezug auf ihre elektrochemischen Verhältnisse von den einwertigen unterscheiden und deshalb ihre Einordnung in besondere Gruppen rechtfertigen. Die Antwort, welche die Erfahrung giebt, fällt bejahend aus; insbesondere bieten die alsbald zu besprechenden Verhältnisse der Ionenwanderung und der elektrischen Leitfähigkeit unzweifelhafte Anhaltspunkte für die Verschiedenheit der ein- und mehrwertigen Ionen.

In wässerigen Lösungen besteht eine Tendenz der mehrwertigen Ionen, in minderwertige überzugehen. So zeigen z. B. die Leitfähigkeitsverhältnisse der Phosphorsäure, dass ihre Lösungen statt der Ionen  $3\text{H} + \text{PO}^4$  vielmehr die Ionen  $\text{H}$  und  $\text{H}^2\text{PO}^4$  enthalten, so dass die Ionenspaltung nur ein Wasserstoffatom getroffen hat, während doch alle drei Wasserstoffatome durch Metall (z. B. im bekannten gelben Silber-salz) ersetzbar sind. Auch zerfällt in der Lösung das Trikaliumphosphat,  $\text{K}^3\text{PO}^4$ , in das Bikaliumphosphat und freies Kali nach dem Schema  $\text{K}^3\text{PO}^4 + \text{H}^2 = \text{K}^2\text{HPO}^4 + \text{KOH}$ , und die Ionen dieses Salzes sind  $2\text{K}$  und das zweiwertige  $\text{HPO}^4$ . Eines ähnlichen Falles wurde schon oben beim Kaliumsulfid (dem sich die Sulfide der übrigen Alkalimetalle sowie die der Erdalkalimetalle anschliessen) gedacht.

In derselben Weise zeigen die mehrsaurigen Basen die Tendenz, in der wässerigen Lösung ihrer Salze mit geringerer Wertigkeit zu wirken, oder basische Salze zu bilden, wie dies namentlich bei der Thonerde, dem Eisenoxyd und den anderen Sesquioxiden deutlich wird.

Man kann diese Erscheinung mit grosser Wahrscheinlichkeit auf den Umstand zurückführen, dass die Ausbildung der der Wertigkeit entsprechenden elektrischen Ladungen um so schwieriger erfolgt, je grösser ihr Betrag oder ihre Anzahl ist. Es ist demnach schwieriger, das zweiwertige Ion  $\text{HPO}^4$  in das dreiwertige  $\text{PO}^4$  zu verwandeln, als das einwertige  $\text{H}^2\text{PO}^4$  in das zweiwertige  $\text{HPO}^4$ , oder gar die neutrale Molekel  $\text{H}^3\text{PO}^4$  in das einwertige Ion  $\text{H}^2\text{PO}^4$ .

**7. Isomere Ionen von verschiedener Wertigkeit.** Es giebt eine Anzahl Ionen, welche trotz gleicher Zusammensetzung — häufig sind es elementare Stoffe — sich ganz verschieden verhalten, indem sie verschiedene Äquivalente besitzen. So kann das Ion Eisen sowohl zweiwertig, in den Ferroverbindungen; wie dreiwertig, in den Ferriverbindungen auftreten; Gold kann ein- und dreiwertig, Kupfer und Quecksilber ein- und zweiwertig, Zinn zwei- und vierwertig sich bethätigen. Diese Erscheinung ist nicht auf die Kationen beschränkt, wenn sie auch

bei ihnen relativ häufiger ist. Das Anion des Ferrocyankaliums,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ist vierwertig, das gleich zusammengesetzte des Ferricyankaliums (dessen Formel  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und nicht, wie vielfach angenommen  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ist) ist nur dreiwertig. Ebenso sind die Anionen der Mangansäure und der Übermangansäure gleich zusammengesetzt, nämlich  $\text{MnO}_4^-$ , das erste ist aber zweiwertig, das zweite einwertig.

Es ist dies insofern ein ganz besonders interessanter Fall von Isomerie, als er nicht von einer verschiedenen „Lagerung der Atome“ herrühren kann. Denn von einer solchen kann natürlich bei den elementaren Ionen, welche diese Isomerie zeigen, nicht die Rede sein. Der einzige Unterschied ist in diesem Falle die Verschiedenheit der elektrischen Ladung, welche die Ionen mit sich führen, und es ist beachtenswert, in welchem Masse alle Eigenschaften dieser Ionen (die man nach dem S. 548 dargelegten als selbständige Individuen betrachten muss) durch ein Plus oder Minus der von ihnen mitgeführten Elektrizitätsmengen verändert werden. So ist das einwertige Ion  $\text{MnO}_4^-$  tief rot, das zweiwertige grün, die chemischen Reaktionen des zweiwertigen Ions  $\text{Fe}^{2+}$  ähneln denen des Magnesiums, die des dreiwertigen Ions  $\text{Fe}^{3+}$  denen des Aluminiums und so fort.

Der experimentelle Nachweis dieser Verhältnisse der isomeren Ionen liegt eigentlich schon in der Thatsache, dass die entsprechenden Salze Elektrolyte sind; dass dann die mit gleichen Mengen solcher Ionen wandernden Elektrizitätsmengen in einfachem rationalem Verhältnis stehen müssen, folgt aus dem Gesetz der multiplen Proportionen im Verein mit den S. 584 dargelegten Betrachtungen.

Indessen hat Buff<sup>1)</sup> die immerhin etwas auffällige Schlussfolgerung, dass derselbe Strom beispielsweise aus Cuprosalzen doppelt so viel Kupfer abscheidet, wie aus Cuprisalzen, einer unmittelbaren Prüfung unterzogen, indem er geschmolzenes Kupferchlorür und Kupfersulfat in denselben Stromkreis schaltete und in der That bei ersterem die doppelte Menge Kupfer erhielt. Später fand F. Quincke<sup>2)</sup> es unmöglich, konstante Resultate mit geschmolzenem Kupferchlorür zu erhalten, da die Kupferelektroden in solchem unter der Bildung von Lokalströmen aufgelöst werden.

Eine sehr ausgiebige Bestätigung dieses Schlusses hat indessen auf einem etwas anderen Wege B. Renault<sup>3)</sup> erbracht, indem er nicht die durch einen durchgeleiteten Strom ausgeschiedenen, sondern die in einem

<sup>1)</sup> L. A. 110, 257. 1859.

<sup>2)</sup> Wied. 36, 270. 1889.

<sup>3)</sup> A. ch. ph (4) 11, 137. 1867.

galvanischen Element, welches das fragliche Metall enthielt, aufgelösten Mengen bestimmte.

Es wurde ein galvanisches Element aus Zink in Kochsalz und Platin in Chlorwasserstoff, beide getrennt durch ein poröses Gefäß, zusammengestellt und daneben ein anderes, in welchem das zu untersuchende Metall in einer passenden Lösung mit Platin kombiniert war. Der Strom jedes Elements ging durch je einen Draht eines Differentialgalvanometers, und durch passendes Eintauchen oder Herausziehen des Zinks konnte der Strom des Zink-Platinelements so reguliert werden, dass das Differentialgalvanometer keine Ablenkung zeigte. Unter diesen Bedingungen gehen durch jeden Galvanometerdraht in gleichen Zeiten gleiche Elektrizitätsmengen, und der Versuch ergab, dass alsdann die aufgelösten Metallmengen im Verhältnis der elektrochemischen Äquivalente standen: So wurde gefunden, dass z. B. auf 1.545 g Wismut sich 0.720 g Zink lösten. Die Atomgewichte verhalten sich wie 208:65.4, die Äquivalentgewichte wie  $\frac{1}{3}208:\frac{1}{2}65.4 = 2.12$ , während die Metall-

menge im Verhältnis 2.14 stehen. Auf 0.375 Quecksilber lösten sich 0.123 Zink. Das Verhältnis ist 3.05, das der Äquivalente gleichfalls 3.05. Für diesen Versuch war Cyankalium als angreifende Flüssigkeit benutzt worden, wendet man verdünnte Salpetersäure an, so löst sich das Quecksilber als Oxydul. Das Verhältnis der Metalle ergab sich  $5.206:0.858 = 6.06$ , während das der Äquivalente hier 6.10 ist.

Wenn Quecksilber in Cyanid,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , übergeht, so werden demnach zwei Valenzen von einem Atom Quecksilber bethätigt; geht es in Merkuronitrat,  $\text{HgNO}_3$ , über, so wird von einem Atom Quecksilber nur eine Valenz bethätigt. Renault giebt weiter eine ganze Reihe von Beispielen für dies Verhalten. So ist das elektrochemische Äquivalent des Kupfers in verdünnter Salzsäure 63.3 (Zink = 32.7), denn es bildet sich Chlorür,  $\text{CuCl}$ , während es in verdünnter Salpetersäure 31.7 beträgt, da Cuprinitrat entsteht. Dazwischen giebt es eine ganze Menge Lösungsmittel, mit denen zwischenliegende Zahlen erhalten werden, indem gleichzeitig ein Teil des Metalls in eine Cupro-, ein anderer in eine Cupri-Verbindung übergeht.

Zinn wirkt mit Vorliebe zweiwertig mit dem Äquivalent 59, so in verdünntem Königswasser, in Ammoniumzinchlorid, sogar in einer angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat. In alkalischen Polysulfiden, durch welche es in  $\text{SnS}^2$  übergeht, sowie in salpeterhaltiger Kalilauge zeigt es aber das Äquivalent 29.5 und verhält sich vierwertig. Eisen geht unter allen Umständen in das Oxydulsalz über und zeigt sich

elektrochemisch nur zweiwertig. Aluminium, Gold, Arsen, Antimon, Wismut verhalten sich dreiwertig. Tellur hat in Salzsäure das Äquivalent 62.6, in Salpetersäure, Phosphorsäure, Ätznatron u. s. w. 31.3; im ersten Falle wirkt es zweiwertig, im zweiten vierwertig. Thallium zeigte ausschliesslich das Äquivalent 20.4, es wirkt einwertig.

**8. Praktische Anwendung.** Man kann sich des Faradayschen Gesetzes zweckmässig bedienen, um Elektrizitätsmengen in absolutem Masse zu bestimmen, indem man die durch den zu messenden Strom bedingten Ionenbewegungen quantitativ bestimmt, und zwar lässt sich die Abscheidung von Metallen an der Kathode, die Auflösung an der Anode und die Entwicklung gasförmiger Zersetzungsprodukte für die Messung verwerten.

Am gebräuchlichsten ist die Abscheidung von Metallen an der Kathode. Hierbei kommen wesentlich Kupfer und Silber in Betracht; ersteres wird indessen hauptsächlich wegen der Wohlfeilheit benutzt, da fast alle Vorteile, insbesondere das grosse Äquivalentgewicht und die Genauigkeit der Wägung, infolge der Unveränderlichkeit an der Luft dem Silber zukommen. Nur wenn es sich um bedeutendere Elektrizitätsmengen handelt, wird gegebenen Falls das Kupfer dadurch einen Vorzug haben, dass es sich gleichförmiger ausscheidet und weniger Neigung zur Bildung langer krystallinischer Nadeln hat, als Silber.

Das Silbervoltameter hat durch Poggendorff eine bequeme und handliche Form erhalten. Es besteht aus einer Platinschale, welche auf einer leitenden Unterlage steht; sie wird mit einer 10—20prozentigen Lösung von Silbernitrat gefüllt, in welche man einen Silberstab hängt, der zum Schutz gegen das Abfallen losgelöster Teilchen mit feiner Leinwand umhüllt ist<sup>1)</sup>. Man bestimmt das Gewicht der Platinschale vor und nach dem Versuch; der Gewichtsunterschied entspricht der Menge des abgeschiedenen Silbers. Jedes Milligramm Silber giebt den Durchgang von 0.8904 Coulombs an (S. 585), woraus man sieht, dass man auf diese Weise höchstens mit einer Genauigkeit von 0.1 Coul. messen kann.

Kleinere Elektrizitätsmengen lassen sich voltametrisch messen, wenn man die Löslichkeit an der Anode benutzt und die in Lösung gegangenen Metallmengen analytisch bestimmt. Auch hier empfiehlt sich in erster Linie Silber, da es sehr leicht und genau nach der Methode von Volhard mit Rhodankalium unter Zusatz von Ferrisalzen titriert werden kann. Das Prinzip ist, soviel mir bekannt, zuerst von W. Nernst<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Andere Formen des Silbervoltameters vgl. bei F. und W. Kohlrausch, Wied. 27, 16. 1886.

<sup>2)</sup> Vgl. Kistiakowsky, Ztschr. f. ph. Ch. 6, 105. 1890.



angegeben worden. Der Elektrolyt muss natürlich silberfrei sein, für kleine Elektrizitätsmengen ist wohl verdünnte Schwefelsäure am zweckmässigsten anzuwenden. Da man noch ganz gut mit  $\frac{1}{10}$ -normalen Lösungen auf 0.02 ccm arbeiten kann, so lässt sich der Fehler auf 0.02 Coul. einschränken.

Das Gasvoltämeter wird wohl ausnahmelos in der Gestalt verwendet, dass man verdünnte Schwefelsäure der Elektrolyse unterwirft und das Volum des entstehenden Knallgases misst. Es hat vor den vorher erwähnten Formen den Vorzug, dass es eine annähernd genaue unmittelbare Ablesung gestattet, ohne eine Reihe von Zwischenoperationen nötig zu machen, wie jene; zu genauen Bestimmungen muss natürlich gleichfalls eine Rechnung behufs Reduktion des abgelesenen Volums des Knallgases auf 0° und 76 cm Druck, sowie Trockenheit ausgeführt werden. Es hat gegen die anderen Formen den Nachteil, dass es eine starke Polarisation von 2 bis 2.5 Volt in den Stromkreis bringt, welche eine entsprechend vergrösserte elektromotorische Kraft nötig macht.

Dagegen gestattet es von allen Methoden, die kleinsten Elektrizitätsmengen zu messen oder wenigstens sichtbar zu machen. Denn da mit einem Gramm Wasserstoff, welches unter normalen Verhältnissen ein Volum von 11188 ccm hat, 96537 Coulomb verbunden sind, so folgt, dass jedem Coulomb das Volum von 0.116 ccm Wasserstoff entspricht. Nun kann man unter geeigneten Verhältnissen noch ein Bläschen von 0.001 cm Durchmesser mikroskopisch sehen; man kann somit noch rund  $10^{-8}$  Coulomb durch die entsprechende Wasserstoffabscheidung erkennen.

Um so kleine Gasmengen sichtbar zu machen und gegen unmittelbare Absorption zu schützen, bedient man sich zweckmässig<sup>1)</sup> einer zu einer Kapillaren ausgezogenen Glasröhre, die bis auf einen kleinen Teil der Kapillaren ganz mit Quecksilber und im übrigen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist; das Quecksilber kann durch einen eingeschmolzenen Platindraht in leitende Verbindung mit den Apparaten gebracht werden. Diese Kapillarelektrode senkt man mit der Spitze in verdünnte Schwefelsäure, in welche man die Anode bringt; das Quecksilber muss natürlich als Kathode angewendet werden. Der ausgeschiedene Wasserstoff findet sich als Bläschen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure und kann daselbst leicht beobachtet werden.

**9. Molekulare Dimensionen.** Es ist von Interesse, die Schätzungen, welche man über die hypothetische Grösse der Molekeln besitzt (1, 222

<sup>1)</sup> Ostwald und Nernst, Ztschr. f. ph. Ch. 8, 121. 1889.

und 540), mit der Kenntnis über die nach dem Faradayschen Gesetz an ihnen haftenden Elektrizitätsmengen in Beziehung zu setzen. Solche Rechnungen sind mehrfach ausgeführt worden; ich erwähne hier eine solche von E. Budde<sup>1)</sup>, der sich verschiedene andere angeschlossen haben.

Mit einem Gramm Wasserstoff wandern einerseits 96537 oder rund  $10^5$  Coul., andererseits enthält 1 ccm Wasserstoff  $5 \times 10^{19}$  Wasserstoffmolekeln, also  $10^{20}$  Atome. Da ein Gramm Wasserstoff den Raum von 11188, rund  $10^4$  ccm einnimmt, so ist in Coulombs die mit einem Atom Wasserstoff verbundene Elektrizitätsmenge  $\Delta e$ .

$$\Delta e = \frac{96537}{10^{20} \times 11188} = \text{rund } 10^{-19} \text{ Coul.}$$

Nimmt man die Dimensionen der Molekeln hinzu, so kann man unter der Annahme der Kugelgestalt der Atome und der gleichförmigen Verteilung der Ladung auf den Kugeln auch das Potential der Elektrizität auf den Atomen berechnen<sup>2)</sup>. Die Kapazität einer Kugel vom Radius  $r$  beträgt nämlich  $1.11 r \times 10^{-12} \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}}$ , die eines Wasserstoffatoms, dessen Radius  $0.9 \times 10^{-8}$  ist, somit  $10^{-20}$ , und da jedes Wasserstoffatom  $10^{-19}$  Coul. enthält, so beträgt das Potential desselben unter den gemachten Voraussetzungen rund zehn Volt und geht für andere Atome von grösserem Volum auf einige Volt herab.

Wenn auch auf das Ergebnis dieser Rechnung kein erhebliches Gewicht zu legen ist, da die gemachten Voraussetzungen sich möglicherweise ziemlich weit von der Wahrheit entfernen, so geht doch so viel aus ihr hervor, dass trotz der ungeheuren Elektrizitätsmengen, welche mit relativ wenig ponderabler Substanz in den Ionen verbunden sind, wegen der grossen Zerteilung derselben auf jedem einzelnen Ion wahrscheinlich nur geringe Potentiale herrschen.

<sup>1)</sup> Wied. 25, 562. 1885.

<sup>2)</sup> Eine solche Rechnung scheint zuerst von O. Lodge ausgeführt worden zu sein. (Rep. Brit. Ass. 1885. S. A. p. 22.)

## Viertes Kapitel. Die Wanderung der Ionen.

1. **Ältere Beobachtungen.** Die Beobachtung, dass in Flüssigkeiten, die dem Einfluss eines galvanischen Stromes ausgesetzt sind, die aufgelösten Stoffe, auch wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind, nach den Polen wandern und sich dort ansammeln, gehört der älteren Geschichte der Elektrochemie an. Es ist bereits (S. 523) berichtet worden, wie gerade diese Erscheinung für Davy der Ausgangspunkt seiner glänzenden Experimentaluntersuchungen wurde. Die Frage, in welchem Zusammenhange diese Ansammlungen mit dem elektrischen Strome selbst stehen, war freilich für die Forscher jener Zeit schwierig genug zu beantworten, bis sie von Grotthuss durch seine Theorie der abwechselnden Trennungen und Verbindungen der elektrolytischen Teilmolekeln wenigstens hypothetisch in der Hauptsache dahin gelöst wurde, dass diese Ansammlungen von der Anhäufung der frei werdenden Glieder der molekularen Ketten herrühren.

Neben diesen Ansammlungen machen sich aber gelegentlich auch Verdünnungen der Lösung geltend. Schon Gmelin<sup>1)</sup> bemerkte, dass sich bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung die Flüssigkeit an der Kathode entfärbte; Pouillet<sup>2)</sup> beobachtete, dass bei der Elektrolyse einer Goldlösung die Flüssigkeit an der Kathode allein das Gold verliert, und folgerte daraus, dass bei den Metallzersetzungen durch den Strom die Wirkung nur von der Kathode ausginge, während die Anode indifferent sei.

Eine eingehendere Untersuchung der Frage nehmen Daniell und Miller<sup>3)</sup> im Anschluss an die früher erwähnten Arbeiten des ersteren über die Bestimmung der Ionen verschiedener Verbindungen vor. Sie schildern zunächst die üblichen Vorstellungen über den Vorgang der Elektrolyse folgendermassen.

„Es stelle A, B, C, D, . . . in der Figur (Fig. 24) eine Reihe Chlorteilchen vor, und a, b, c, d etc. eine Reihe mit diesen verbundener Kaliumteilchen; XY sei eine Mittellinie oder Scheidewand und Z und P die Elektroden. Wenn 1 die Anordnung vor dem Durchgang des Stromes vorstellt, sind die Teilchen A und a, B und b, etc. miteinander zu Chlorkalium-

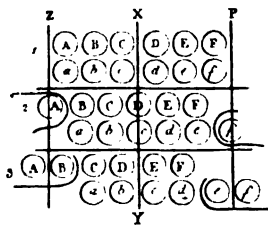


Fig. 24.

<sup>1)</sup> Pogg. 44, 30. 1838.

<sup>2)</sup> C. r. 15, 1544. 1845.

<sup>3)</sup> Pogg. 64, 40: 1845 aus Phil. trans. 1844, I.

teilchen verbunden; 2 würde die Anordnung sein, nachdem einzelnes Äquivalent eines jeden Ions an den Elektroden entwickelt worden ist. Jedes Teilchen würde notwendig einen halben Schritt vorwärts gemacht und sich mit dem nächst anliegenden Teilchen verbunden haben, so dass nun Ba, Cb, Dc etc. die Kette zwischen den Elektroden bilden würden. Angenommen, es würde jetzt ein zweites Äquivalent an jeder Elektrode frei, so würde ein Teilchen von jedem Ion durch die Mittellinie gegangen und sonach ein Äquivalent übergeführt sein, während, wie in 3, zwei entwickelt worden wären.“

Daniell und Miller kommen nun zu dem Ergebnisse, dass diese damals allgemein gebräuchliche Vorstellung falsch sein müsse. Denn sie fanden, dass bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung in einem durch zwei Scheidewände in drei Zellen geteilten Apparate in der Zelle, welche die Kathode enthielt, die Menge des abgeschiedenen Kupfers plus der des in der Lösung verbliebenen gleich der war, welche zu Anfang des Versuches sich in der Lösung befunden hatte. Sie schlossen folgerichtig daraus, dass nicht beide Ionen des Kupfersulfats je die Hälfte des Weges wandern, sondern dass die Kupferionen ruhen, während die Ionen  $\text{SO}_4$  allein sich bewegen. Zinksulfat gab ihnen ein gleiches Resultat. Mit anderen Elektrolyten hatten sie andere Ergebnisse erhalten, und somit schlossen sie auf ein sehr verschiedenartiges Verhalten der Ionen bei der Elektrolyse bezüglich ihrer Wanderung.

Es erwies sich in der Folge, dass zwar die Überlegungen Daniells und Millers richtig, dass aber ihre Versuche mit erheblichen Fehlern behaftet waren. Einwurfsfreie Bestimmungen gelangen zuerst W. Hittorf, dessen Arbeiten wir das meiste verdanken, was über die Frage bekannt ist.

2. Allgemeines. Die frühere Annahme, dass die Ionen der Elektrolyte miteinander fest verbunden sind, hatte das Verständnis der Wanderungserscheinungen der Ionen ebenso erschwert, wie sie das Verständnis der übrigen elektrochemischen Erscheinungen erschwert hatte. Gegenwärtig, wo die entgegengesetzte Anschauung sich Bahn gebrochen hat, sind diese Schwierigkeiten völlig verschwunden.

Wir denken uns einen linearen Elektrolyt von elektromotorischen Kräften, welche längs seiner Axe thätig sind, angegriffen. Infolgedessen wirken gleich grosse und entgegengesetzte Kräfte auf die mit gleich grossen entgegengesetzten Elektrizitätsmengen behafteten Kationen und Anionen, und diese setzen sich in entgegengesetzten Richtungen in Bewegung. Ist der Elektrolyt in sich selbst zurücklaufend, so wird durch diese Bewegung an keiner Stelle eine Änderung in der Konzentration

der Ionen hervorgebracht, da in jedes Volumelement zu jeder Zeit ebenso viele Ionen ein- wie austreten. Es kommt dabei auf die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen sich die Kationen und Anionen bewegen, gar nicht an, denn weil die Konzentration der Kationen und Anionen jede für sich überall konstant bleibt, bleibt es auch das Verhältnis beider. Aus den Beobachtungen eines solchen Phänomens wird man daher nie etwas über die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen erfahren, und da dieselbe von der Leitfähigkeit der Elektrolyte bestimmt wird, so gewährt diese als solche kein Mittel, die relative Wanderungsgeschwindigkeit zu bestimmen.

Anders werden die Verhältnisse, wenn der homogene elektrolytische Stromkreis durch Elektroden unterbrochen wird. Alsdann geschehen chemische Vorgänge, Ausscheidungen oder Verbindungen der Ionen, welche nach dem Faradayschen Gesetze proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge sind, und wir haben zwei Stellen, an welchen nicht mehr wie früher die Zahl der aus- und eintretenden Ionen gleich gross ist. An diesen sind daher die von der Wanderungsgeschwindigkeit abhängigen Erscheinungen zu suchen.

Es sei a Fig. 25 der Elektrolyt vor der Einwirkung der elektromotorischen Kraft, b derselbe, nachdem durch letztere eine Bewegung

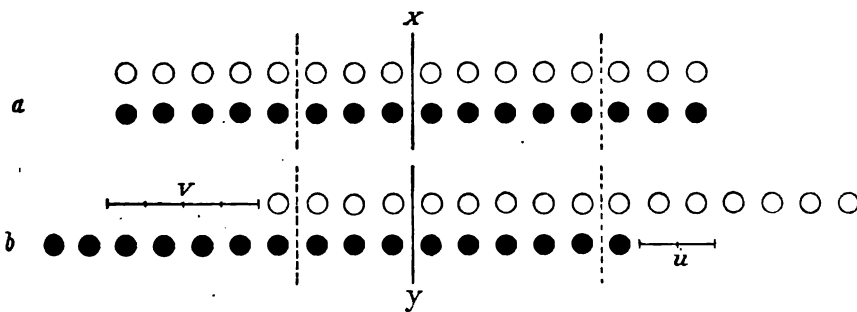


Fig. 25.

der Ionen verursacht worden ist. Und zwar ist in der Zeichnung angenommen worden, dass die Anionen (die weissen Kreise) doppelt so schnell sich bewegt haben, als die (schwarzen) Kationen; die Strecken u und v stellen diese Wege dar. Das Resultat ist in dem durch b dargestellten Augenblick, dass sechs Ionen an jeder Elektrode ausgeschieden, folglich sechs Äquivalente des Elektrolyts zersetzt und verschwunden sind. Von diesen sechs Äquivalenten fehlen aber auf der linken Seite der Scheidewand XY an der Kathode vier, auf der rechten

an der Anode zwei, und diese Verluste verhalten sich wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions zu der des Kations.

Man erhält somit den relativen Weganteil, welchen das Kation gegangen ist, wenn man den Verlust, welchen die Lösung des Elektrolyts an der Anode erfahren hat, durch die Gesamtmenge des zersetzten Elektrolyts dividiert, und ebenso die relative Geschwindigkeit des Anions durch Division des Verlustes an der Kathode durch den Gesamtverlust.

Es gehören daher zu jeder Bestimmung der relativen Wanderungsgeschwindigkeit zwei Messungen, und zwar können von den drei Grössen, der Konzentrationsänderung an der Kathode, der an der Anode und der gesamten zersetzten Menge oder der ihr proportionalen Elektrizitätsmenge, je zwei in beliebiger Wahl gemessen werden. Man wählt gegebenen Falls die Bestimmungen, welche am genauesten ausführbar sind; im allgemeinen wird es sich zweckmässig erweisen, die Gesamtmenge der durchgegangenen Elektrizität durch Einschaltung eines Voltameters, oder durch Strom- und Zeitmessungen zu bestimmen.

Wie aus dem Anblick der Zeichnung unmittelbar ersichtlich ist, hat es keinen Einfluss auf das Ergebnis, ob man nach stattgehabter Elektrolyse die Scheidung der beiden Anteile an der Stelle XY ausführt, oder nur die zunächst den Elektroden gelegenen Anteile, wie sie durch die gestrichelten Linien angegeben sind, zur Analyse verwendet; in beiden Fällen ist der absolute Verlust an Elektrolyt der gleiche. Dagegen ist der relative Unterschied der gesamten Konzentration offenbar um so grösser, je näher an die Elektroden man die Trennungsstelle verlegt, und da die Genauigkeit einer Analyse im allgemeinen eine relative ist, so wird es vorteilhaft sein, die Trennungsflächen so nahe an die Elektroden zu verlegen, als die übrigen Verhältnisse es gestatten, d. h. so nahe, als man noch sicher sein kann, dass die Trennungsfläche durch die unveränderte Lösung geht.

Endlich ist noch Rücksicht darauf zu nehmen, was aus den Ionen wird. Wenn sie feste oder gasförmige Gestalt annehmen, so treten sie aus der Lösung heraus, und die oben gegebenen Überlegungen sind unmittelbar anzuwenden. Dies gilt z. B. für Metall, wie Kupfer oder Silber, sowie für den Wasserstoff der Säuren. In anderen Fällen gehen die Ionen an den Elektroden in Verbindungen über, welche gelöst bleiben und unter Umständen mit dem ursprünglichen Elektrolyt identisch, anderenfalls von ihm verschieden sind. So bleibt bei der Elektrolyse der Schwefelsäure und der Sulfate das Ion  $\text{SO}_4$  unter allen Umständen in der Flüssigkeit enthalten, sei es, dass es sich mit der Anode verbindet (z. B. wenn diese von Kupfer ist), sei es, dass bei Anwendung

einer unangreifbaren Anode (z. B. von Platin) durch die Reaktion  $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$  sich freie Schwefelsäure bildet. In solchen Fällen hat man von dem Gesamtergebnis der Analyse in Bezug auf das betreffende Ion die Menge des rückgebildeten Salzes in Abzug zu bringen; letztere beträgt naturgemäss so viel, als der gesamten durchgegangenen Elektrizitätsmenge entspricht.

Beispielsweise fand Hittorf in dem ersten Versuche, welchen er mitteilt, folgende Zahlen. Der Strom hatte im Voltameter 1.008 g Silber ausgeschieden, welche 0.2955 Kupfer äquivalent sind. Die Lösung um die Kathode enthielt vor der Elektrolyse so viel Kupfersulfat, als 2.9543 g Kupferoxyd entsprechen; nach der Elektrolyse wurden 2.5897 g Kupferoxyd gefunden; der Unterschied von 0.2646 g Kupferoxyd entspricht 0.2112 g Kupfer. In dem Verhältnis von 0.2112 zu 0.2955 steht dementsprechend auch der Verlust an Kupfersulfat an der Kathode zu der Gesamtmenge des zersetzten Kupfersulfats, und dies Verhältnis  $\frac{0.2112}{0.2955} = 0.715$  ist gleich der relativen Geschwindigkeit des Anions  $\text{SO}_4$ , während die Ergänzung dieser Zahl zu eins, 0.285 die relative Geschwindigkeit des Kations Cu darstellt.

Die Lösung an der Anode wurde nicht analysiert; sie muss, wenn die Anode aus Kupfer bestand, 0.2112 g Kupfer mehr enthalten haben, als vor dem Versuch; da aber 0.2955 g Kupfer von der Anode herrührten, liegt ein Verlust von 0.0843 g Kupfer vor; das Verhältnis  $\frac{0.0843}{0.2955} = 0.285$  ist die relative Wanderungsgeschwindigkeit des Kations.

Ebenso wie den Kupfergehalt hätte man den Schwefelsäuregehalt an einer der Elektroden bestimmen können.

Man hat, wie man hieraus ersieht, zur Feststellung der Konzentrationsänderung an den Elektroden im allgemeinsten Falle vier Wege, nämlich die Analyse in Bezug auf das Kation oder das Anion (im vorliegenden Falle auf Kupfer oder auf Schwefelsäure) an der Kathode oder an der Anode, wobei man darauf Rücksicht zu nehmen hat, was aus den Ionen des zersetzten Elektrolyts geworden ist.

3. **Apparate.** Die Fehler in den Ergebnissen der älteren Forscher vor Hittorf über die relative Wanderung der Ionen hatten ihre Ursache zum grössten Teile in der unzuweckmässigen Anordnung ihrer Apparate. Erst Hittorf hat die Bedingung klar erkannt und ausgesprochen, welche zu genauen Bestimmungen führen, und hat eine Anzahl von Anordnungen angegeben und benutzt, welche diese Bedingungen verwirklichen. Die beistehenden Figuren 26 bis 32 zeigen eine Anzahl

seiner Apparate, wie sie in verschiedenen Fällen zur Anwendung gelangen.

Einer der einfachsten Apparate ist der zur Elektrolyse von Salzen der Schwermetalle Fig. 26;  $\gamma$  ist die Anode, welche aus dem Metall des zu untersuchenden Salzes besteht,  $i$  ist die Kathode, welche unten

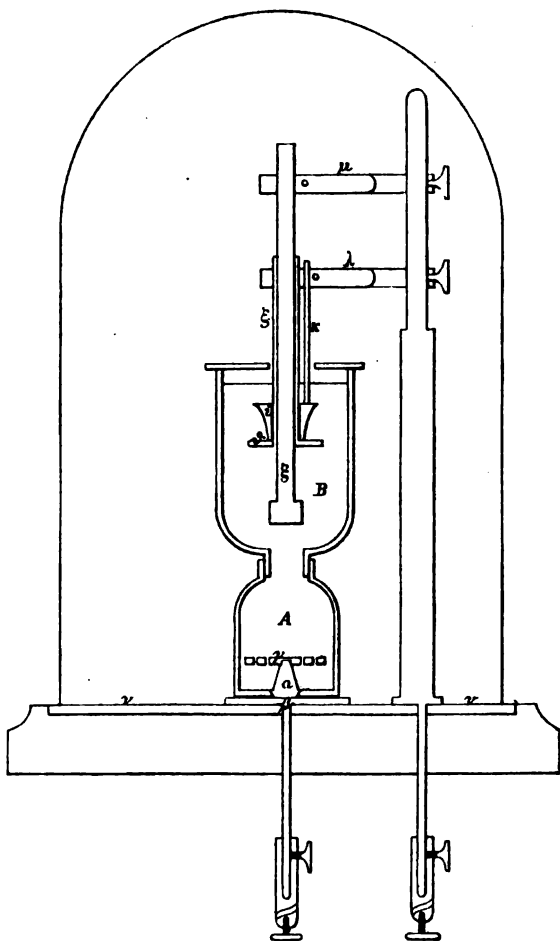


Fig. 26.

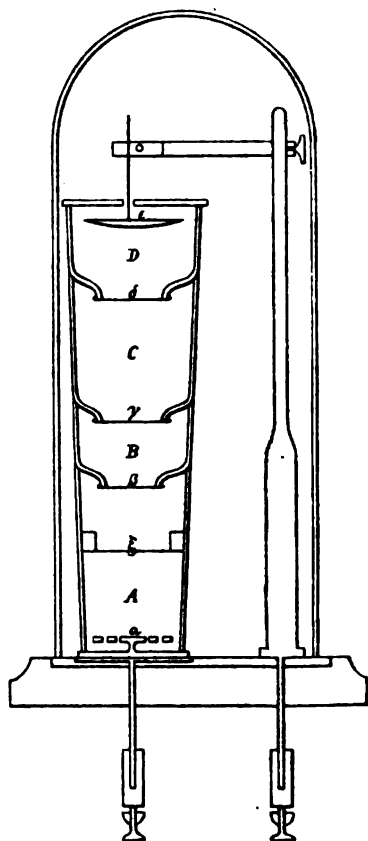


Fig. 27.

mit einer Glasplatte  $\phi$  versehen ist, damit etwa herabfallende Metallteilchen keine Störung verursachen. Nach stattgehabter Elektrolyse wird der Stopfen  $g$ , welcher in den Hals des Gefäßes B eingeschliffen ist, gesenkt, und beide Gefäße können zum Zwecke der Analyse des Inhaltes getrennt werden.



Fig. 27 dient für Salze aller Art und besteht aus vier ineinander gesetzten Glasgefäßen; von denen B, C und D aus umgekehrten abgesprengten Präparatgläsern bestehen, welche unten mit porösen Diaphragmen (Rinderdarm, Thonplatten oder Pergamentpapier) verschlossen sind. Die Anode *a* befindet sich im untersten Gefäß A und besteht aus amalgamiertem Kadmium;  $\xi$  ist ein mittels eines Glasringes eingesetztes Diaphragma. Die Anode *e* befindet sich im obersten Gefäß;

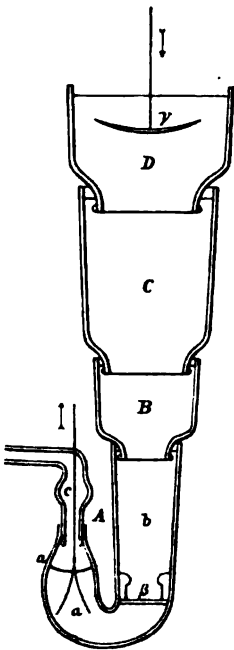


Fig. 28.

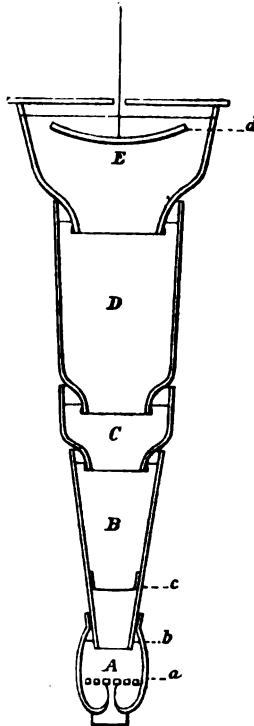


Fig. 29.

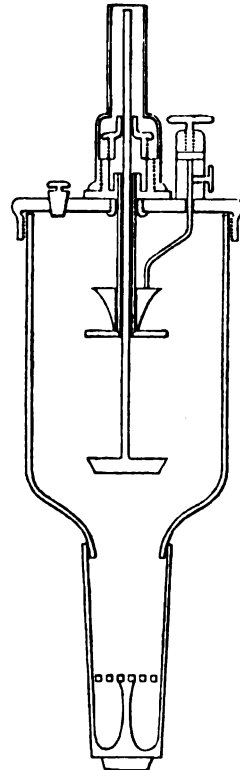


Fig. 30.

damit sich an ihr keine Flüssigkeit von größerem spezifischem Gewicht bildet, welche nach unten sinken und Störungen verursachen würde, ist D mit einer Lösung der Säure des Salzes gefüllt, dessen Elektrolyse untersucht werden soll; A, B und C sind mit der Lösung desselben gefüllt. Die Analyse wird an dem Inhalte von A ausgeführt.

Soll die Lösung an der Anode kein Kadmium aufnehmen, so wird das Gefäß A durch ein U-förmig gebogenes und mit einer Ableitungs-

röhre versehenes ersetzt, welches eine Elektrode von Platin enthält. Fig. 28 zeigt den so abgeänderten Apparat. Die Umbiegung von A ist nötig, damit die Flüssigkeit in die Kathode nicht infolge der Gasentwicklung nach oben geführt wird und sich mit den mittleren Schichten vermischt. Fig. 29 ist eine weitere kleine Modifikation des Apparates Fig. 27, ebenso entspricht Fig. 30 der Fig. 26, und der Apparat Fig. 32 dient ebenso wie Fig. 28 zur Ausführung solcher Bestimmungen, bei welchen Gasentwicklungen an den Elektroden auftreten.

Die vorgeschriebenen Apparate enthalten mehrfach eingeschaltete Membranen. Wiewohl dieselben in den meisten Fällen keine Störungen

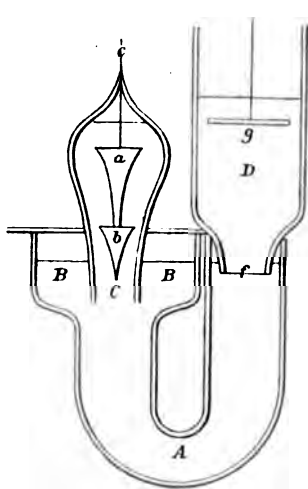


Fig. 31.

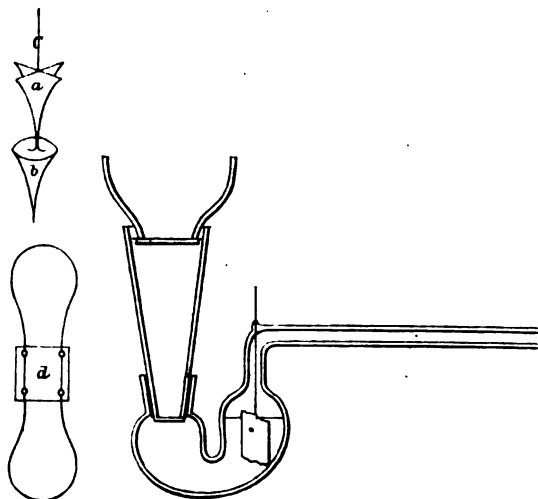


Fig. 32.

veranlassen, giebt es doch Fälle, wo sie vermieden werden müssen, und da man schliesslich nicht stets mit Sicherheit sagen kann, ob Störungen durch sie eintreten werden oder nicht, ist es besser, sie ganz zu vermeiden. Eine derartige Form, welche Lenz<sup>1)</sup> angegeben hat, ist bestehend in Fig. 33 abgebildet; sie beruht ähnlich wie Hittorfs Apparat Fig. 26 und 30 auf der Anwendung eines beweglichen Stopfens.

Sehr einfache Formen sind schliesslich von Loeb und Nernst<sup>2)</sup>, sowie von Kistiakowsky<sup>3)</sup> angegeben und angewendet worden; Fig. 34 zeigt die erstere, Fig. 35 die zweite. Beide Apparate beruhen auf dem

<sup>1)</sup> Mem. Petersb. Ak. 30, No. 9. 1882.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Chem. 2, 950. 1888.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Chem. 6, 97. 1890.

Prinzip der Bürette; nachdem der Strom in der Richtung durch den

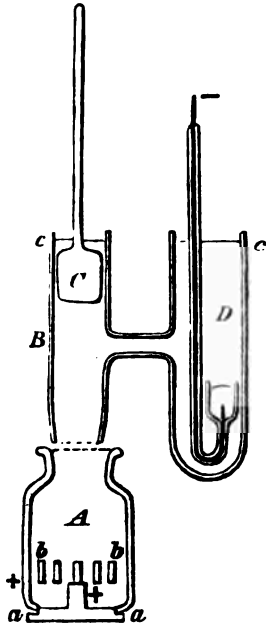


Fig. 33.

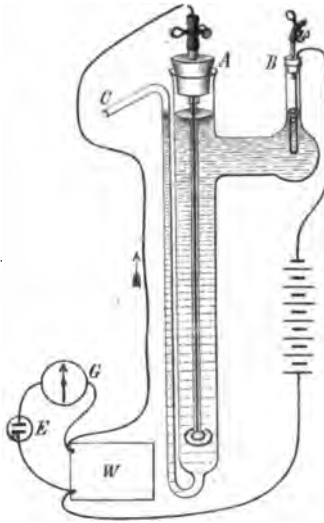


Fig. 34.

Apparat geleitet worden ist, dass die Elektrode, an welcher die Flüssigkeit dichter wird (gewöhnlich die Anode), sich unten befindet, wird nach Beendigung des Versuches die Flüssigkeit in zwei oder drei Teilen abgelassen, um gewogen und analysiert zu werden.

In Fig. 34 ist ausserdem die Anordnung angegeben, um die durchgegangene Elektrizitätsmenge nicht voltametrisch, sondern galvanometrisch zu messen<sup>1)</sup>. Der Haupt-

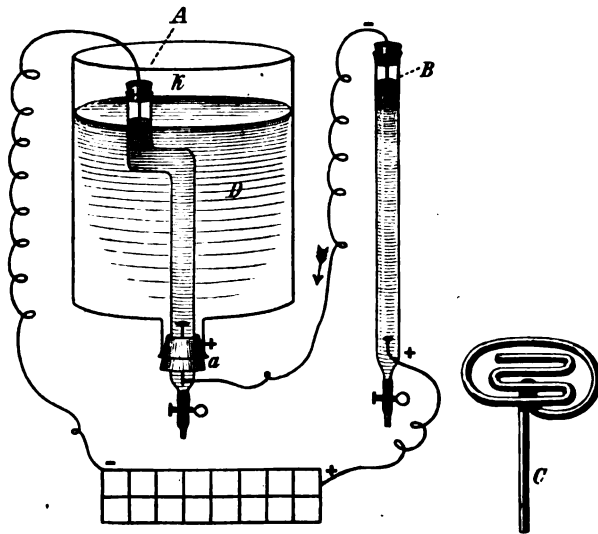


Fig. 35.

<sup>1)</sup> Loeb und Nernst, Ztschr. f. ph. Chem. 2, 952. 1888.

strom geht durch einen Widerstandskasten W, von dessen Klemmen gleichzeitig eine Nebenleitung durch das Galvanometer G und ein Normalelement E führt. Schaltet man das Element, dessen elektro-

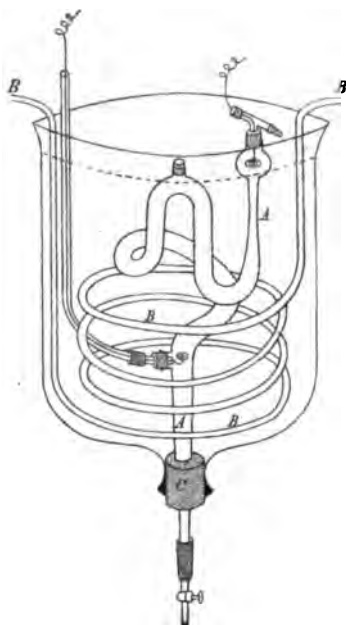


Fig. 36.

motorische Kraft E sei, gegen den Hauptstrom, so kann man durch passende Wahl des Widerstandes W den Strom im Galvanometer zum Verschwinden bringen. Dann ist die Potentialdifferenz des Hauptstromes an den Enden des Widerstandes W gleich E und die Stromstärke i im Widerstande und somit in der gesamten Leitung i

$$= \frac{E}{W}, \text{ wonach man gemäss den S. 585}$$

dargelegten Beziehungen die der Zeit entsprechende Silbermenge finden kann.

In Fig. 34 ist unter B das S. 590 erwähnte Titriervoltmeter abgebildet.

Eine im Prinzip den eben besprochenen ähnliche Form, die zum Zweck der Verwendung bei höheren Temperaturen etwas abgeändert worden ist, hat W. Bein<sup>1)</sup> beschrieben; sie ist beistehend in Fig. 36 abgebildet. AA ist das Gefäss für

die zu elektrolysierende Flüssigkeit; es ist in ein Wasserbad gesetzt, welches durch die Dampfschlange B geheizt wird.

**4. Allgemeine Ergebnisse.** Die erste Frage, welche Hittorf sich stellte und beantwortete, war die nach dem Einfluss der Stromstärke auf die Überführung. Drei Versuche wurden mit derselben Kupfersulfatlösung (1 Kupfersulfat zu 9.56 Wasser) angestellt; die Stromstärke betrug bei dem einen 0.0042 g Silber in der Minute, bei den anderen 0.00113 und 0.00958 g Silber, also in runden Zahlen 0.06, 0.017 und 0.15 Ampère. Die Überführungszahl des Kupfers betrug 0.291, 0.285, 0.289, Mittel 0.288; die Abweichungen sind nicht grösser, als den Versuchsfehlern entspricht.

Es heisst dies, dass die relative Geschwindigkeit der Ionen durch die Grösse der treibenden Kräfte nicht geändert wird, dass somit die absoluten Geschwindigkeiten den Kräften direkt proportional sind. Dass in diesem Falle die Geschwindigkeiten, und nicht, wie bei der freien

<sup>1)</sup> Wied. 46, 38. 1892.

Bewegung die Beschleunigungen, den Kräften proportional sind, liegt daran, dass die von den Ionen aufgenommene Bewegungsenergie in jedem Augenblicke vollständig wieder abgegeben und in Wärme verwandelt wird, welche als „Joulesche Wärme,“ d. h. nach dem Jouleschen Gesetz proportional dem Widerstande und dem Quadrat der Stromstärke entwickelte Wärme im Leiter erscheint. Der bewegte Teil beginnt somit gleichsam in jedem Augenblicke seine Bewegung von neuem, und darum ist seine Geschwindigkeit der Kraft proportional.

Man kann sich die Ursache der Umsetzung der Bewegungsenergie der Ionen in Wärme als eine Art Reibung der Ionen gegen das Lösungsmittel vorstellen; diese Reibung folgt wie die gewöhnliche innere Reibung der Flüssigkeiten (I, 546) dem Gesetz, dass ihr Koeffizient unabhängig von der angewandten Kraft oder der erlangten Geschwindigkeit ist.

Ein Einfluss der Konzentration auf die Überführung wurde von Hittorf bei der Untersuchung von Kupfersulfatlösungen nachgewiesen, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

| Wasser auf 1 Teil Kupfersulfat | Überführung des Kupfers |
|--------------------------------|-------------------------|
| 6.35                           | 0.276                   |
| 9.56                           | 0.288                   |
| 18.08                          | 0.325                   |
| 39.67                          | 0.355                   |
| 76.88                          | 0.349                   |
| 148.3                          | 0.362                   |
| } Mittel 0.356                 |                         |

Wie man sieht, nehmen die Zahlen zu, um von 39.67 Teilen Wasser (eine Molekel  $\text{CuSO}_4$  in 6.35 l) ab konstant zu werden.

Die gleiche Erscheinung zeigte sich beim Silbernitrat. Hittorf fand

| Wasser auf 1 Teil Silbernitrat | Überführung des Silbers |
|--------------------------------|-------------------------|
| 2.48                           | 0.532                   |
| 2.78                           | 0.542                   |
| 5.18                           | 0.505                   |
| 10.88                          | 0.490                   |
| 14.50                          | 0.475                   |
| 23.63                          | 0.473                   |
| 49.44                          | 0.474                   |
| 104.6                          | 0.474                   |
| 247.3                          | 0.476                   |
| } Mittel 0.4744                |                         |

Hier tritt die Konstanz der Überführungszahl schon bei 14.5 Teilen Wasser, entsprechend einem Gramm-Molekulargewicht  $\text{AgNO}_3$  in 2.47 l, ein.

Ähnlich diesen Ergebnissen sind die an anderen Elektroden erhaltenen. Die Überführungszahlen sind bei grösseren Konzentrationen veränderlich, um bei geringeren konstant und unabhängig von der Ver-

dünnung zu werden. Im Lichte der eben dargelegten Auffassung ist das zunächst so zu deuten, dass das Mittel, in welchen sich die Ionen bewegen, einen Einfluss auf ihre Geschwindigkeit hat, welcher von der Natur des Ions abhängig ist, so dass bei einer Veränderung des Mittels beide Ionen nicht proportionale Einflüsse erfahren, sondern individuelle, und demgemäss ihr Geschwindigkeitsverhältnis ändern. Wird die Lösung verdünnter, so nähert sich das Mittel in seinen Eigenschaften mehr und mehr dem Wasser, und sein individueller Einfluss verschwindet.

Indessen ist zu beachten, dass neben diesem Umstande noch der andere wirksam sein kann, dass die Natur der Ionen beim Übergange von konzentrierter zu verdünnter Lösung sich ändert. So ist es z. B. ganz wohl möglich, dass in konzentrierteren Lösungen von Silbernitrat Molekeln von der Formel  $\text{Ag}^2(\text{NO}^3)^2$  bestehen, welche in die Ionen  $\text{Ag}^2\text{NO}^3$  und  $\text{NO}^3$  zerfallen, wodurch mit jedem Kation zwei Äquivalente Silber statt eines zur Kathode geführt würden. Eine Methode, das Vorhandensein solcher Ionen nachzuweisen, ist allerdings noch nicht bekannt.

In Bezug auf den Einfluss der Temperatur konnte Hittorf zwischen den Grenzen  $4^\circ$  und  $21^\circ$  keine Verschiedenheiten am Kupfersulfat finden. Loeb und Nernst haben später<sup>1)</sup> an einigen Silbersalzen zwischen  $0^\circ$  und  $25^\circ$  einen Einfluss der Temperatur nachweisen können; sie fanden die Überföhrungszahl des Anions wie folgt:

|                                    | bei $0^\circ$ | bei $25^\circ$ |
|------------------------------------|---------------|----------------|
| Silbernitrat                       | 0.539         | 0.523          |
| $\varphi$ -Comulsulfosaures Silber | 0.273         | 0.293          |

Im ersten Falle wird die Zahl bei steigender Temperatur kleiner, im zweiten grösser. Aus diesen Zahlen und anderen, die nach einer indirekten Methode aus der Leitfähigkeit ermittelt wurden, ergab sich folgende allgemeine Regel: Mit steigender Temperatur (und daher steigender Beweglichkeit) streben alle Überföhrungsverhältnisse dem Wert 0.5 zu, d. h. die Geschwindigkeiten der verschiedenen Ionen nähern sich mit steigender Temperatur der Gleichheit.

Dieses Ergebnis wurde später von W. Bein<sup>2)</sup> an einem etwas reichlicheren Beobachtungsmaterial bestätigt, insbesondere was den letzten Satz anlangt. Seine Zahlen sind

|              | $20^\circ$ | $75^\circ$ | $90^\circ$ |
|--------------|------------|------------|------------|
| Chlorkalium  | 0.496      | 0.509      | —          |
| Chlornatrium | 0.608      | —          | 0.551      |

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Chem. 2, 962. 1888.

<sup>2)</sup> Wied. 46, 69. 1892.

|              | 20°   | 75°   | 90°   |
|--------------|-------|-------|-------|
| Chlorcalcium | 0.602 | —     | 0.549 |
| Chlorbaryum  | 0.580 | 0.572 | —     |
| Chlorkadmium | 0.570 | —     | 0.570 |
| Jodkadmium   | 0.640 | 0.600 | —     |
| Kupfersulfat | 0.862 | 0.878 | —     |
| Silbernitrat | 0.470 | —     | 0.490 |

Im allgemeinen ist, wie man sieht, der Einfluss der Temperatur nicht erheblich, so dass bei derartigen Untersuchungen eine sorgfältige Berücksichtigung derselben nicht notwendig ist.

Durch den Umstand, dass bei der Bestimmung der Überföhrungszahl des Kupfersulfats (mit einem nicht ganz zuverlässigen Apparate) G. Wiedemann und ebenso Kirmis verschiedene Werte gefunden hatten, je nachdem sie Kupfer- oder Platinelektroden anwandten, sah sich ferner W. Bein<sup>1)</sup> veranlasst, einen etwaigen Einfluss der Beschaffenheit der Elektroden auf die Überföhrungszahl in Betracht zu ziehen. Es ergab sich, dass ein solcher nicht vorhanden ist.

Versuche über den Einfluss der Membran ergaben keinen solchen Einfluss, wenn Kupfersulfat mit und ohne eingeschaltete Thonplatten untersucht wurde; die Einschaltung von Fischblase brachte dagegen bei Kupfersulfat Unterschiede hervor; doch waren die Membranen nach dem Versuch grün gefärbt und hatten somit chemisch auf die Lösung eingewirkt. Auf die Salze der Alkalien und Erdalkalien hatte die Membran keine Wirkung; ein Einfluss derselben auf die Wanderungsgeschwindigkeit liess sich nicht erkennen.

5. Zahlenwerte. Nachstehend habe ich die bisher ausgeföhrten Beobachtungen von Überföhrungszahlen, soweit sie von nachweisbaren Fehlern frei sind, zum Zwecke späterer Anwendungen zusammengestellt. In den Tabellen sind unter  $v$  die Verdünnungen in Litern auf ein Gramm-Molekulargewicht, unter  $n$  die relativen Geschwindigkeiten des Kations verzeichnet; die grossen Buchstaben hinter den Zahlen bedeuten die Beobachter und zwar H = Hittorf<sup>2)</sup>, Wd = Wiedemann<sup>3)</sup>, W = Weiske<sup>4)</sup>, Ki = Kirmis<sup>5)</sup>, Ku = Kuschel<sup>6)</sup>, L = Lenz<sup>7)</sup>, LN = Loeb und Nernst<sup>8)</sup>, Kst = Kistiakowsky<sup>9)</sup>, B = Bein<sup>10)</sup>. Die Stoffe sind nach dem Kation geordnet.

<sup>1)</sup> Wied. 46, 31. 1892.    <sup>2)</sup> Pogg. 89, 177. 1853; ib. 98, 1. 1856; ib. 103, 1. 1858; ib. 106, 338 u. 513. 1859.

<sup>3)</sup> Pogg. 99, 182. 1856.    <sup>4)</sup> Pogg. 103, 466. 1858.

<sup>5)</sup> Wied. 4, 508. 1878.

<sup>6)</sup> Wied. 13, 289. 1881.

<sup>7)</sup> Mem. Pet. Ak. 30, No. 9. 1882.

<sup>8)</sup> Ztschr. f. ph. Chem. 2, 948. 1888.

<sup>9)</sup> Ztschr. f. ph. Chem. 6, 105. 1890.

<sup>10)</sup> Wied. 46, 29. 1892.

|                                   | $\nu$ | $n$                           |
|-----------------------------------|-------|-------------------------------|
| Chlorwasserstoff H, Cl            | 0.10  | 0.681 H                       |
|                                   | 0.86  | 0.807 „                       |
|                                   | 1.42  | 0.832 „                       |
|                                   | 8.0   | 0.839 „                       |
|                                   | 5.2   | 0.829 „                       |
|                                   | 11.7  | 0.782 „                       |
|                                   | 77.6  | 0.790 „                       |
| <hr/>                             |       |                               |
| Bromwasserstoff H, Br             | 0.7   | 0.822 „                       |
| <hr/>                             |       |                               |
| Jodwasserstoff H, J               | 0.61  | 0.799 „                       |
|                                   | 15    | 0.742 „                       |
| <hr/>                             |       |                               |
| Jodsäure H, JO <sup>3</sup>       | 2.34  | 0.898 „                       |
| <hr/>                             |       |                               |
| Schwefelsäure 2H, SO <sup>4</sup> | 0.055 | 0.600 „                       |
|                                   | 0.14  | 0.712 „                       |
|                                   | 0.53  | 0.826 „                       |
|                                   | 2.3   | 0.823 „                       |
|                                   | 9.6   | 0.788 „                       |
|                                   | 15.8  | 0.794 „                       |
|                                   | 0.54  | 0.834 Wd                      |
|                                   | 0.89  | 0.811 „                       |
|                                   | 8.6   | 0.824 „                       |
| <hr/>                             |       |                               |
| Salpetersäure H, NO <sup>3</sup>  | 0.7   | 0.852 „                       |
|                                   | 1.3   | 0.858 „                       |
| <hr/>                             |       |                               |
| Kali K, OH                        | 1.75  | 0.255, 0.285 Wd               |
|                                   | 1.2   | 0.261 Ku                      |
|                                   | 5.3   | 0.270 „                       |
|                                   | 9.7   | 0.258 „                       |
| <hr/>                             |       |                               |
| Kaliumchlorid K, Cl               | 0.36  | 0.484 H                       |
|                                   | 0.49  | 0.484 „                       |
|                                   | 0.8   | 0.486 „                       |
|                                   | 2.98  | 0.485 „                       |
|                                   | 18.9  | 0.485 „                       |
|                                   | 33.5  | 0.497 „                       |
|                                   | 0.82  | {0.491, 0.484, 0.478 H        |
|                                   |       | {0.491, 0.480, 0.488 „        |
|                                   | 73    | {0.491, 0.493, 0.495, 0.492 H |
|                                   |       | {0.494, 0.487, 0.488, 0.490 „ |
|                                   | 0.286 | 0.498 H                       |
|                                   | 0.41  | 0.500 „                       |
|                                   | 0.61  | 0.483 W (5 Vera.)             |
|                                   | 1.78  | 0.486 „ (3 Vera.)             |
|                                   | 3.93  | 0.482 „ (2 Vera.)             |



|                                                     |                 |                |
|-----------------------------------------------------|-----------------|----------------|
|                                                     | 0.86            | 0.484 Ku       |
|                                                     | 0.49            | 0.484 „        |
|                                                     | 1.37            | 0.486 „        |
|                                                     | 2.94            | 0.485 „        |
|                                                     | 18.9            | 0.485 „        |
|                                                     | 33.5            | 0.497 „        |
|                                                     | 18              | 0.501, 0.508 B |
|                                                     | 6.5 (bei 75°)   | 0.500, 0.482 „ |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumbromid K, Br                                  | 0.28            | 0.489, 0.454 H |
|                                                     | 12.9            | 0.507, 0.466 „ |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumjodid K, J                                    | 0.45            | 0.488 H        |
|                                                     | 0.67            | 0.489 „        |
|                                                     | 1.40            | 0.489 „        |
|                                                     | 28.2            | 0.508 „        |
|                                                     | 4               | 0.480 L        |
|                                                     | 4 (Alkohol 75%) | 0.486 L        |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumsulfat 2 K, SO <sup>4</sup>                   | 2.1             | 0.501, 498 H   |
|                                                     | 71.8            | 0.510, 494 „   |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumchromat 2 K, CrO <sup>4</sup>                 | 1.85            | 0.488 H        |
|                                                     | 2               | 0.49 L         |
|                                                     | 4               | 0.53 „         |
|                                                     | 2 (Alkohol 20%) | 0.54 L         |
|                                                     | 4               | 0.51 L         |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumdichromat 2 K, Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> | 14.3            | 0.498 H        |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumperchlorat K, ClO <sup>4</sup>                | 16.3            | 0.537 „        |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumchlorat K, ClO <sup>3</sup>                   | 3.24            | 0.555 „        |
|                                                     | 14.0            | 0.588 „        |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumcyanid K, CN                                  | 0.50            | 0.543 „        |
|                                                     | 6.8             | 0.53 „         |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumkarbonat 2 K, CO <sup>3</sup>                 | 0.12            | 0.659 Ku       |
|                                                     | 0.32            | 0.596 „        |
|                                                     | 0.62            | 0.584 „        |
|                                                     | 1.3             | 0.563 „        |
|                                                     | 2.3             | 0.566 „        |
|                                                     | 6.6             | 0.623 „        |
|                                                     | 13.5            | 0.628 „        |
|                                                     | 34              | 0.698 „        |
| <hr/>                                               |                 |                |
| Kaliumnitrat K, NO <sup>3</sup>                     | 0.64            | 0.594, 0.550 H |
|                                                     | 0.47            | 0.521 H        |

|                             |            |                   |
|-----------------------------|------------|-------------------|
|                             | 0.97       | 0.513 H           |
|                             | 3.2        | 0.506 „           |
|                             | 9.5        | 0.503 „           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Monokaliumphosphat          | 1.04       | 0.723 „           |
| K, $H^3PO^4$                | 1.40       | 0.734 „           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Kaliumacetat K, $C^2H^3O^2$ | 0.133      | 0.675, 0.657 H    |
|                             | 1.38       | 0.664 H           |
|                             | 9.2        | 0.676 „           |
|                             | 47.0       | 0.665 „           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Kaliumäthylsulfat           | 1.07       | 0.698 „           |
| K, $SO^4C^2H^5$             |            |                   |
| <hr/>                       |            |                   |
| Kaliumoxalat 2K, $C^2O^3$   | 0.69       | 0.559 „           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Kaliumferrocyanid           | 2.5        | 0.518 „           |
| 4K, $FeCN^6$                |            |                   |
| <hr/>                       |            |                   |
| Kaliumsilbercyanid          | 1.5        | 0.594 „           |
| K, $Ag(CN)^3$               |            |                   |
| <hr/>                       |            |                   |
| Ammoniumchlorid             | 0.28       | 0.483 „           |
| $NH^4$ , Cl                 | 0.65       | 0.486 „           |
|                             | 1.50       | 0.486 „           |
|                             | 9.4        | 0.492 „           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Natron, Na, OH              | 0.8        | 0.161, 0.153 Wd   |
|                             | 0.92       | 0.173 Ku          |
|                             | 3.5        | 0.200 „           |
|                             | 9.2        | 0.157 „           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Natriumchlorid Na, Cl       | 0.20       | 0.352 H           |
|                             | 0.32       | 0.355, 0.350 H    |
|                             | 1.21       | 0.366 „           |
|                             | 6.1        | 0.372 „           |
|                             | 18.1       | 0.378, 0.378 „    |
|                             | 18.7       | 0.387, 0.378 „    |
|                             | 1.2        | 0.378 Wd          |
|                             | 0.58       | 0.314 W (4 Vera.) |
|                             | 2.0        | 0.315 „ (4 Vera.) |
|                             | 8.3        | 0.320 „           |
|                             | 25         | 0.395 B           |
|                             | 25 bei 96° | 0.448 „           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Natriumjodid Na, J          | 3.3        | 0.374 H           |
| <hr/>                       |            |                   |
| Natriumsulfat 2Na, $SO^4$   | 1.67       | 0.359 „           |
|                             | 7.2        | 0.366 „           |
| <hr/>                       |            |                   |

|                                                           |       |          |
|-----------------------------------------------------------|-------|----------|
| Natriumkarbonat $2\text{Na}, \text{CO}^2$                 | 0.35  | 0.470 Ku |
|                                                           | 1.02  | 0.452 „  |
|                                                           | 5.3   | 0.481 „  |
|                                                           | 10.7  | 0.525 „  |
| Natriumnitrat $\text{Na}, \text{NO}^3$                    | 0.176 | 0.412 H  |
|                                                           | 0.25  | 0.400 „  |
|                                                           | 2.96  | 0.386 „  |
|                                                           | 4.87  | 0.387 „  |
|                                                           | 8.0   | 0.385 „  |
|                                                           | 10.9  | 0.387 „  |
| Mononatriumphosphat $\text{Na}, \text{H}^1\text{PO}^4$    | 0.68  | 0.617 „  |
| Dinatriumphosphat $2\text{Na}, \text{HPO}^4$              | 4.4   | 0.484 „  |
|                                                           | 2.8   | 0.483 „  |
| Natriumpyrophosphat $4\text{Na}, \text{P}^2\text{O}^7$    | 9.3   | 0.355 „  |
| Natriummetaphosphat $\text{Na}, \text{PO}^3$              | 1.08  | 0.427 „  |
| Natriumplatinchlorid $2\text{Na}, \text{PtCl}^6$          | 0.9   | 0.438 „  |
|                                                           | 6.6   | 0.481 „  |
| Natriumacetat $\text{Na}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ | 0.23  | 0.585 „  |
|                                                           | 0.59  | 0.579 „  |
|                                                           | 3.38  | 0.576 „  |
|                                                           | 6.9   | 0.557 „  |
| Lithion $\text{Li}, \text{OH}$                            | 0.67  | 0.110 Ku |
|                                                           | 2.5   | 0.137 „  |
|                                                           | 5.0   | 0.152 „  |
| Lithiumchlorid $\text{Li}, \text{Cl}$                     | 0.145 | 0.227 „  |
|                                                           | 0.312 | 0.247 „  |
|                                                           | 0.56  | 0.262 „  |
|                                                           | 1.24  | 0.261 „  |
|                                                           | 4.26  | 0.282 „  |
|                                                           | 9     | 0.301 „  |
|                                                           | 24    | 0.326 „  |
| Lithiumjodid $\text{Li}, \text{J}$                        | 0.32  | 0.281 „  |
|                                                           | 0.70  | 0.288 „  |
|                                                           | 1.5   | 0.282 „  |
|                                                           | 3.1   | 0.294 „  |
|                                                           | 13.5  | 0.308 „  |
|                                                           | 27    | 0.298 „  |
|                                                           | 70    | 0.318 „  |

|                                       |               |                |
|---------------------------------------|---------------|----------------|
| Lithiumkarbonat 2 Li, CO <sup>2</sup> | 4.8           | 0.418 Ku       |
|                                       | 7.4           | 0.407 „        |
| Lithiumsulfat 2 Li, SO <sup>4</sup>   | 6.3           | 0.351 „        |
|                                       | 11            | 0.405 „        |
| Calciumchlorid Ca, 2 Cl               | 0.19          | 0.220 H        |
|                                       | 0.23          | 0.229 „        |
|                                       | 0.26          | 0.235 „        |
|                                       | 0.30          | 0.251 „        |
|                                       | 0.44          | 0.273 „        |
|                                       | 2.32          | 0.317 „        |
|                                       | 15.3          | 0.327 „        |
|                                       | 25.4          | 0.317 „        |
|                                       | 1.13          | 0.311 W (3 V.) |
|                                       | 2.93          | 0.312 „ (4 V.) |
|                                       | 9.0           | 0.308 „ (2 V.) |
|                                       | 7.5           | 0.390 B        |
|                                       | 4.6           | 0.397 „        |
|                                       | 4.6 (bei 94°) | 0.451 „        |
| Calciumjodid Ca, 2 J                  | 0.39          | 0.268 H        |
| Calciumnitrat Ca, 2 NO <sup>3</sup>   | 0.23          | 0.282 „        |
|                                       | 0.65          | 0.348 „        |
|                                       | 18.3          | 0.087 „        |
| Strontiumchlorid Sr, 2 Cl             | 1.32          | 0.352 W (4 V.) |
|                                       | 1.93          | 0.350 „ (3 V.) |
|                                       | 10.7          | 0.345 „        |
| Baryumchlorid Ba, 2 Cl                | 0.76          | 0.336 H        |
|                                       | 0.79          | 0.341 „        |
|                                       | 0.67          | 0.337, 0.339 H |
|                                       | 1.74          | 0.358 „        |
|                                       | 16.6          | 0.384 „        |
|                                       | 26            | 0.390, 0.382 „ |
|                                       | 2.47          | 0.469 W (3 V.) |
|                                       | 4.74          | 0.472 „ (3 V.) |
|                                       | 38.7          | 0.407 „ (2 V.) |
|                                       | 14            | 0.422, 0.418 B |
|                                       | 16 (bei 90°)  | 0.435 „        |
|                                       | 22 (bei 75°)  | 0.420 „        |
| Baryumnitrat Ba, 2 NO <sup>3</sup>    | 4.23          | 0.359 H        |
|                                       | 14.8          | 0.380 „        |
|                                       | 34.8          | 0.398 „        |

|                                     |                |                             |
|-------------------------------------|----------------|-----------------------------|
| Magnesiumchlorid                    | 0.15           | 0.194 H                     |
| Mg, 2Cl                             | 0.22           | 0.221 "                     |
|                                     | 0.23           | 0.222 "                     |
|                                     | 1.33           | 0.294 "                     |
|                                     | 7.7            | 0.323 "                     |
|                                     | 14.5           | 0.322 "                     |
| Magnesiumjodid Mg, 2J               | 0.08           | 0.223 "                     |
| Magnesiumsulfat Mg, SO <sup>4</sup> | 0.64           | 0.238 "                     |
|                                     | 25.2           | 0.344 "                     |
| Manganchlorür Mn, 2Cl               | 0.42           | 0.242 "                     |
|                                     | 24.0           | 0.318 "                     |
| Zinkchlorid                         | 0.38           | — 0.08 "                    |
| Zn, 2Cl                             | 45             | 0.300 "                     |
| Zn, ZnCl <sup>2</sup>               | 0.29 (Alkohol) | — 0.998 "                   |
|                                     | 1.13           | — 0.538 "                   |
| Zinkjodid                           | 0.21           | — 0.157 "                   |
| Zn, 2J                              | 0.78           | 0.273 "                     |
| Zn, ZnJ <sup>2</sup>                | 36             | 0.325 "                     |
| Zn, Zn <sup>2</sup> J <sup>2</sup>  | 0.20 (Alkohol) | — 1.161 "                   |
|                                     | 0.28           | — 1.008 "                   |
|                                     | 0.60           | — 0.711, — 0.705 H          |
|                                     | 1.97           | — 0.254 H                   |
|                                     | 6.3            | 0.253 "                     |
| Zinksulfat Zn, SO <sup>4</sup>      | 0.40           | 0.222 "                     |
|                                     | 0.65           | 0.240 "                     |
|                                     | 43.0           | 0.364 "                     |
| Kadmiumchlorid                      | 0.23           | — 0.015, — 0.016, — 0.014 H |
| Cd, 2Cl                             | 0.36           | 0.127 H                     |
| Cd, CdCl <sup>2</sup>               | 0.51           | 0.221 "                     |
|                                     | 0.62           | 0.223 "                     |
|                                     | 1.05           | 0.256 "                     |
|                                     | 18             | 0.275 "                     |
|                                     | 35             | 0.292 "                     |
|                                     | 18             | 0.433 B                     |
|                                     | 18             | 0.454 "                     |
|                                     | 18 (96°)       | 0.435 "                     |
| Kadmiumjodid                        | 0.69           | — 0.258 H                   |
| Cd, 2J                              | 1.11           | — 0.192 "                   |
| Cd, CdJ <sup>2</sup>                | 1.57           | — 0.148 "                   |
| Cd, Cd <sup>2</sup> J <sup>2</sup>  | 6.6            | 0.069 "                     |

|                                 |                   |                       |
|---------------------------------|-------------------|-----------------------|
|                                 | 25                | 0.358 H               |
|                                 | 61                | 0.387 „               |
|                                 | 1.0               | — 0.135 L             |
|                                 | 2.0               | — 0.044 „             |
|                                 | 4.0               | 0.071 „               |
|                                 | 8.0               | 0.192 „               |
|                                 | 17                | 0.358, 0.370, 0.321 B |
|                                 | 17 (bei 76°)      | 0.413, 0.388 B        |
|                                 | 0.50 (Alkohol)    | — 1.102 H             |
|                                 | 0.63 „            | — 1.001 „             |
|                                 | 0.77 „            | — 0.909 „             |
|                                 | 1.00 „            | — 0.848 „             |
|                                 | 1.12 „            | — 0.827, — 0.819 H    |
|                                 | 3.8 „             | — 0.552 H             |
|                                 | 16.9 „            | — 0.317 „             |
|                                 | 1.0 (Alkohol 95%) | — 0.545 L             |
|                                 | 2.0 „             | — 0.515 „             |
|                                 | 4.0 „             | — 0.470 „             |
|                                 | 8.0 „             | — 0.458 „             |
|                                 | 1.4 (Amylalkohol) | — 1.3 H               |
| <hr/>                           |                   |                       |
|                                 | l                 | n                     |
| Kupfersulfat $\text{Cu, SO}_4$  | 1.02              | 0.276 H               |
|                                 | 1.53              | 0.288 „               |
|                                 | 2.89              | 0.325 „               |
|                                 | 6.35              | 0.355 „               |
|                                 | 12.3              | 0.349 „               |
|                                 | 23.7              | 0.362 „               |
|                                 | 1.25              | 0.277 Ki              |
|                                 | 1.31              | 0.288 „               |
|                                 | 1.80              | 0.299 „               |
|                                 | 2.00              | 0.310 „               |
|                                 | 2.88              | 0.315 „               |
|                                 | 3.63              | 0.314 „               |
|                                 | 6.1               | 0.345 „               |
|                                 | 12.7              | 0.359 „               |
|                                 | 2.0               | 0.360 Wd              |
|                                 | 2.5               | 0.355 „               |
|                                 | 3.6               | 0.321 „               |
|                                 | 4.2               | 0.339 „               |
|                                 | 12                | 0.360 B               |
|                                 | 12 (bei 74°)      | 0.378 „               |
| <hr/>                           |                   |                       |
| Kupfernitrat $\text{Cu, 2NO}_3$ | 2.3               | 0.368 Wd              |
| <hr/>                           |                   |                       |
| Silbernitrat $\text{Ag, NO}_3$  | 0.42              | 0.532 H               |
|                                 | 0.46              | 0.522 „               |
|                                 | 0.88              | 0.505 „               |

|                                                                                |            |                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------|
|                                                                                | 1.77       | 0.490 H                              |
|                                                                                | 2.46       | 0.475 „                              |
|                                                                                | 4.01       | 0.473 „                              |
|                                                                                | 8.4        | 0.474 „                              |
|                                                                                | 17.8       | 0.474 „                              |
|                                                                                | 42.0       | 0.476 „                              |
|                                                                                | 8.5        | 0.585, 0.521 Wd                      |
|                                                                                | 9.6        | 0.472 LN                             |
|                                                                                | 19.6       | 0.476 „                              |
|                                                                                | 40 bei 26° | 0.478 „                              |
|                                                                                | 40 „ 0°    | 0.462 „                              |
|                                                                                | 95         | 0.476, 0.479 „                       |
|                                                                                | 6          | 0.472, 0.473, 0.479 B                |
|                                                                                | 20 (90°)   | 0.488 (6 Vers.) „                    |
| (Alkohol)                                                                      | 8 (ungef.) | 0.427 H                              |
| Silberchlorat Ag, ClO <sup>2</sup>                                             | 41         | 0.497, 0.501 LN                      |
| Silberperchlorat Ag, ClO <sup>4</sup>                                          | 41         | 0.485, 0.488 „                       |
| Silbersulfat 2 Ag, SO <sup>4</sup>                                             | 38.3       | 0.446 H                              |
| Silberdithionat 2 Ag, S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>                            | 41         | 0.396, 0.395 LN                      |
| Silberfluosilikat 2 Ag, SiF <sup>6</sup>                                       | 35         | 0.533, 0.536 „                       |
| Silberchromoxalat<br>3 Ag, Cr(C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>     | 50         | 0.47 Kt                              |
| Silberacetat Ag, C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>                  | 20.4       | 0.627 H                              |
|                                                                                | 103        | 0.625, 0.623 LN                      |
| Silberäthylsulfat<br>Ag SO <sup>2</sup> C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>          | 41         | 0.615, 0.611 „                       |
|                                                                                | 130        | 0.616 „                              |
| Silbernaphthalinsulfonat<br>Ag, SO <sup>2</sup> C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> | 77         | 0.610 „                              |
|                                                                                | 40         | 0.614 „                              |
| Silberbenzolsulfonat<br>Ag, SO <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>      | 40         | 0.657, 0.649 LN                      |
| Silber-ψ-kumolsulfonat<br>Ag, SO <sup>2</sup> C <sup>9</sup> H <sup>11</sup>   | 42         | 0.707, 0.705 „                       |
|                                                                                | 42 (0°)    | 0.727, 0.727 „                       |
| Eisenchlorid Fe, 3 Cl                                                          | 0.34       | 0.254 H                              |
|                                                                                | 4.1        | 0.400 „                              |
| Aluminiumchlorid Al, 3 Cl                                                      | 3.0        | 0.286 „                              |
| Uranylechlorid UO <sup>2</sup> , 2 Cl                                          | 3.6        | 0.132 „ (UO <sup>2</sup> als Kation) |

|                                                  |      |         |
|--------------------------------------------------|------|---------|
| Morphinchlorhydrid<br>$C^{17}H^{10}ONO^2, Cl$    | 17.7 | 0.185 H |
| Strychninchlorhydrid<br>$C^{21}H^{22}N^2O^2, Cl$ | 20   | 0.139 „ |

6. **Konstitution der Salze.** Die grosse Bedeutung der Hittorfschen Untersuchungen tritt besonders deutlich durch den Umstand zu Tage, dass sie ausser der Aufklärung der Erscheinung der Konzentrationsänderungen an den Elektroden, durch welche sie veranlasst worden waren, noch eine grosse Anzahl anderer Fragen aus der Elektrochemie lösten oder der Lösung näher brachten. Von besonderem Interesse sind seine Ergebnisse über die Konstitution der Salze.

Es ist schon (S. 533) erwähnt worden, dass Daniell mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes die Lavoisier-Berzeliussche Anschauung widerlegt hat, dass die Salze aus Metalloxyd und Säureanhydrid bestehen und in Übereinstimmung mit den Forderungen der organischen Chemie und der Theorie von Davy Metall und Halogen, resp. das entsprechend zusammengesetzte Anion als die wahren Bestandteile der Salze nachwies. Auch hatte er in einem besonders charakteristischen Falle eines sogenannten Doppelsalzes, beim Blutlaugensalz, erkannt, dass die Ionen desselben  $4K$  und  $Fe(CN)^6$  sind; das Salz ist somit kein Doppelsalz, d. h. keine Verbindung aus zwei Salzen, sondern es ist das Salz einer komplexen Säure  $H^4Fe(CN)^6$ . Es ging dies aus dem Umstande hervor, dass bei der Elektrolyse des Blutlaugensalzes das Eisen nicht zur Kathode wandert, wie es der Fall sein müsste, wenn Eisencyanür mit den Ionen  $Fe$  und  $2CN$  in der Lösung enthalten wäre, sondern als Bestandteil des Anions  $Fe(CN)^6$  zur Anode<sup>1)</sup>.

Durch seine quantitativen Bestimmungen war Hittorf in der Lage, nicht nur derartige typische Fälle zu erledigen, sondern er vermochte auch in weit verwickeltere Verhältnisse Einsicht zu gewinnen, und so zu einer Zeit Auskunft über den Zustand der Salze in ihren Lösungen zu erlangen, wo andere Mittel zu diesem Zwecke nicht bekannt waren.

<sup>1)</sup> An der Anode entsteht, wenn dieselbe aus unangreifbarem Metall wie Platin besteht, nur rotes Blutlaugensalz, solange noch Ferrocyankalium in der Lösung ist. Bisher hat man dies meist als eine „Oxydationswirkung“ erklärt, obwohl das an der Anode anlangende Ion  $Fe(CN)^6$  keinen Sauerstoff enthält und Wasser nicht gleichzeitig elektrolysiert wird. Thatsächlich liegt der Fall so, dass das mit vier Elektrizitätseinheiten geladene Ion  $Fe(CN)^6$  des Ferrocyankaliums eine Einheit an die Anode abgibt, wodurch es in das dreiwertige, gleich zusammengesetzte Ion des Ferricyankaliums übergeht.



Ein verhältnismässig einfacher Fall lag bei der wässrigen Lösung des Zinntetrachlorids vor<sup>1)</sup>. Bei der Elektrolyse ergab sich, dass die Menge des Zinns, welches sich um die Kathode befand, durch den Strom überhaupt keine Änderung erfahren hatte. Das Zinn hatte sich somit gar nicht an der Stromleitung beteiligt, und die Ausscheidung des Metalls an der Kathode ist nur eine sekundäre Wirkung des durch die Elektrolyse der Salzsäure (die nach dem Schema  $\text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4 \text{HCl}$  entstanden war) ausgeschiedenen Wasserstoffs. Die Überführungszahl des Chlors fand sich zu 0.820, während reine Salzsäure von ähnlicher Konzentration 0.832 ergeben hatte.

Später ist durch J. Thomsen (S. 350) dieser Befund auf thermochemischem Wege bestätigt worden.

Ein zweiter, damals zweifelhafter Fall war die Jodsäure. Dieselbe giebt an der Kathode Jod aus, und Magnus, welcher dem elektrolytischen Wasserstoff die reduzierende Fähigkeit absprach, nahm deshalb an, dass Jodsäureanhydrid,  $\text{J}_2\text{O}_5$ , der Elektrolyt sei, welcher in 2 J und 5 O zerfalle. Hittorf konnte leicht nachweisen, dass bei der Elektrolyse die Menge des Jods an der Kathode nicht, wie es diese Annahme verlangt, grösser, sondern dass sie kleiner wird; das dort erscheinende Jod ist also nur durch die Einwirkung des abgeschiedenen Wasserstoffs auf die Jodsäure, nach dem Schema  $\text{HJO}_3 + 5 \text{H} = \text{J} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , entstanden.

Schwieriger war der Fall mit dem Trinatriumphosphat<sup>2)</sup>. Die Anode wurde mit einer konzentrierten Kochsalzlösung, deren Gewicht bekannt war, bedeckt, und über diese wurde die Lösung des Salzes geschichtet. Die Menge der Phosphorsäure, welche nach der Elektrolyse in die Kochsalzlösung übergetreten war, betrug nun weniger, als sich nach der Annahme, die Ionen des Salzes seien  $3\text{Na}$  und  $\text{PO}_4$ , berechnet. Es war somit negative Elektrizität durch irgend ein anderes Ion nach der Anode transportiert worden. Nach der bekannten Eigenschaft des Salzes, stark alkalisch zu reagieren, ergab sich alsbald die Erklärung aus der Annahme, dass durch die Wirkung des Wassers sich aus dem Salze Natron mit den Ionen  $\text{Na}$  und  $\text{OH}$  abgespalten hat, und ein Teil der negativen Elektrizität von dem Ion  $\text{OH}$  nach der Anode transportiert worden ist.

Aus den Überführungsverhältnissen der Salze  $\text{Na}^2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ergab sich, dass ihre Ionen  $2 \text{Na}$  und das zweiwertige  $\text{HPO}_4$ , resp.  $\text{Na}$  und das einwertige  $\text{H}_2\text{PO}_4$  sind. Der Beweis wurde ähnlich wie beim Trinatriumphosphat durch Umgebung der Anode mit einer Kochsalz-

<sup>1)</sup> Pogg. 106, 396. 1859.

<sup>2)</sup> ib. 407.

lösung und Bestimmung der in diese übergegangenen Phosphorsäure geführt; im ersten Falle entsprach einem Atom im Voltameter ausgeschiedenen Silbers ein halbes Atom Phosphor, im zweiten ein ganzes. Es war also im ersten Falle ein Ion vorhanden, in welchem auf ein Atom Phosphor zwei Einheiten negativer Elektrizität enthalten sind, der zweiwertige Rest  $\text{HPO}^4$  der gewöhnlichen Phosphorsäure, im zweiten Falle enthielt das Ion auf ein Atom Phosphor nur eine elektrische Einheit, es musste also die Zusammensetzung  $\text{H}^2\text{PO}^4$  haben.

**7. Komplexe Salze und Doppelsalze.** An die Untersuchung des Ferrocyankaliums, dessen Konstitution sich entsprechend den Forschungen von Daniell ergab, schloss Hittorf die des Kaliumsilbercyanids und des Natriumplatinchlorids. Beide Salze erwiesen sich als komplexe Verbindungen, deren Ionen K und  $\text{Ag}(\text{CN})^2$ , resp.  $2\text{Na}$  und  $\text{PtCl}^6$  sind. In beiden Fällen wandert das Schwermetall zur Anode, und nur das Kalium, resp. Natrium schlägt den Weg nach der Kathode ein. Dementsprechend giebt Natriumplatinchlorid auch gar nicht die Reaktionen der gewöhnlichen Metallchloride, denn Silber fällt aus dem Salze nicht Chlorsilber, sondern das Silbersalz der Chlorplatinwasserstoffsäure,  $\text{Ag}^2\text{PtCl}^6$ . Ganz so einfach sind die Verhältnisse nicht immer. Kaliumgoldchlorid,  $\text{KAuCl}^4$  lässt ebenfalls Gold nach der Anode wandern, aber nicht so viel, als der Elektrolyse nach dem Schema  $\text{K} + \text{AuCl}^4$  entspricht, und zwar beträgt das Minus um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Es ist somit ein Teil des Salzes in  $\text{KCl}$  und  $\text{AuCl}^3$  gespalten, und zwar um so mehr, je mehr Wasser vorhanden ist; das Chlorkalium wird als solches elektrisiert, und an der Kathode wird Gold sekundär durch das Kalium desselben ausgeschieden. Das Goldtrichlorid ist vermutlich ein schlechter Leiter und beteiligt sich nicht wesentlich an den Vorgängen.

Genauer im Sinne der Theorie der freien Ionen wären die Erscheinungen folgendermassen zu schildern. Das Salz  $\text{KAuCl}^4$  zerfällt in die Ionen K und  $\text{AuCl}^4$ ; letztere aber sind unbeständig und zerfallen teilweise, und zwar fortschreitend mit wachsender Wassermenge, in das Ion Cl und die indifferente Verbindung  $\text{AuCl}^3$ .

Ebenso wie das Kaliumgoldchlorid verhalten sich die Verbindungen des Quecksilberchlorids mit dem Chlorkalium; eine eingehende Untersuchung der fortschreitenden Zerlegung wurde am Kaliumkadmiumjodid  $\text{K}^2\text{CdJ}^4$  durchgeführt, welches sehr leicht löslich ist. In einer Lösung, die auf einen Teil des Salzes nur 0.327 Teile Wasser enthielt, war die Menge des ausgeschiedenen Kadmiums dem Silber im Voltameter äquivalent, das Verhältnis zwischen Kalium und Kadmium war durch die Elektrolyse nicht geändert, und die Überföhrungszahlen sind  $2\text{K} = 0.57$ ,

$\text{CdJ}^4 = 0.43$ . Als die Lösung so weit verdünnt wurde, dass auf einen Teil Salz 2.3 Teile Wasser vorhanden waren, blieb das Verhältnis nahezu dasselbe; die Überföhrungszahlen waren wenig geändert. Als jedoch auf einen Teil Salz 58.7 Teile Wasser genommen wurden, bewegte sich das Kadmium gar nicht mehr; das zweiwertige Ion  $\text{CdJ}^4$  war in die beiden Ionen J und das nahezu nicht leitende  $\text{CdJ}^2$  zerfallen.

8. **Kadmiumsalse.** Sehr merkwürdig gestalten sich nun die Überföhrungsverhältnisse der Halogenverbindungen des Kadmiums selbst. Für Jodkalium hatte Hittorf folgende Überföhrungen gefunden:

| Wasser auf 1 Teil Salz | Überföhrung des |       |
|------------------------|-----------------|-------|
|                        | Cd              | J     |
| 1.83                   | — 0.258         | 1.258 |
| 3.04                   | — 0.192         | 1.192 |
| 4.28                   | — 0.148         | 1.14  |
| 18.12                  | 0.069           | 0.931 |
| 69.6                   | 0.358           | 0.642 |
| 166.7                  | 0.387           | 0.613 |

Die negativen Zahlen für die konzentrierteren Jodkadmiumlösungen bedeuten, dass in denselben nach der Elektrolyse an der Anode nicht nur ein Überschuss von Jod, sondern auch einer von Kadmium vorgefunden wurde. Es macht also auf den ersten Blick den Eindruck, als wären überhaupt keine Kationen in Bewegung gewesen. Nun hatte sich aber die dem Silber im Voltameter äquivalente Menge Kadmium an der Kathode niedergeschlagen, es muss somit nach der Anode ein Anion sich bewegt haben, welches Kadmium und mehr als ein Atom Jod enthält. Die einfachste Annahme ist die, dass Jodkadmium, welches so leicht mit anderen Jodiden sich zu komplexen Salzen vereinigt, es auch mit sich selbst thut, und in der konzentrierten Lösung in der Gestalt von Doppel- (oder Tripel-) molekeln besteht, deren Ionen Cd und  $\text{CdJ}^4$ , resp. Cd und  $\text{Cd}^2\text{J}^6$  sind. Bei steigender Verdünnung zerfallen die Ionen  $\text{CdJ}^4$  in 2 J und  $\text{CdJ}^2$ , und letzteres erfährt seinerseits stufenweise weiter den gewöhnlichen Zerfall in Cd und 2 J.

Ähnliche Erscheinungen, nur nicht so ausgeprägt, zeigte das Chlorkadmium:

| Wasser auf 1 Teil Salz | Überföhrung des |       |
|------------------------|-----------------|-------|
|                        | Cd              | Cl    |
| 1.27                   | — 0.15          | 1.015 |
| 1.98                   | 0.127           | 0.873 |
| 2.76                   | 0.221           | 0.779 |
| 3.36                   | 0.228           | 0.772 |
| 5.76                   | 0.256           | 0.744 |
| 98.7                   | 0.275           | 0.725 |
| 191.8                  | 0.292           | 0.708 |

Hier ist die negative Überführung nur bei sehr grossen Konzentrationen sichtbar und verschwindet viel schneller, als beim Jodkadmium. Auch Jodzink und Chlorzink zeigten bei sehr grossen Konzentrationen negative Überführung.

Viel weniger als das Wasser ist der Äthylalkohol dem Bestand der Doppelmolekeln schädlich. Jodkadmium in Alkohol ergab:

| Alkohol auf 1 Teil Salz | Überführung des |       |
|-------------------------|-----------------|-------|
|                         | Cd              | J     |
| 1.11                    | — 1.102         | 2.102 |
| 1.39                    | — 1.001         | 2.001 |
| 1.70                    | — 0.909         | 1.909 |
| 2.19                    | — 0.848         | 1.848 |
| 2.47                    | — 0.823         | 1.823 |
| 3.38                    | — 0.552         | 1.552 |
| 37.2                    | — 0.318         | 1.318 |

Die ersten Lösungen zeigen, dass mehr als ein Atom Kadmium im Anion enthalten ist, und lassen daher auf die Existenz von Tripelmolekeln  $\text{Cd}^3\text{J}^6$  schliessen, deren Ionen Cd und  $\text{Cd}^2\text{J}^6$  sind. Auch bei den grössten Verdünnungen ist das Salz wesentlich im polymeren Zustande vorhanden.

Jodzink in Alkohol zeigt den Übergang in einfache Molekeln:

| Alkohol auf 1 Teil Salz | Zn      | J     |
|-------------------------|---------|-------|
| 0.52                    | — 1.161 | 2.161 |
| 0.71                    | — 1.008 | 2.008 |
| 1.53                    | — 0.708 | 1.708 |
| 1.49                    | — 0.254 | 1.254 |
| 16.1                    | 0.253   | 0.747 |

Ähnlich verhielt sich Chlorzink in Alkohol. Jodkadmium in Amylalkohol gab für Kadmium — 1.3, für Jod 2.3. Die Tripelmolekeln sind somit in diesem noch beständiger als in Äthylalkohol.

Die Deutung, welche Hittorf in seinen Ergebnissen gab, wurde, obwohl sie schliesslich die einzig mögliche war, zunächst vielfach angegriffen. Gegenwärtig, wo wir über unabhängige Mittel zur Bestimmung von Molekulargrössen verfügen, können wir nicht mehr zweifeln, dass Hittorf das Richtige getroffen hat.

9. **Untersuchungen von Lenz.** Die Überführungsverhältnisse der Jodkadmiumlösungen sind später eingehend von Lenz<sup>1)</sup> untersucht worden, welcher Lösungen in Wasser und wässrigem Alkohol von verschiedener Stärke anwandte. Das Resultat ist in der beistehenden Figur 37 dargestellt, in welcher die Abscissen die Gehalte an Alkohol, die Ordinaten

<sup>1)</sup> Mém. Ac. Imp. St. Petersb. 30, No. 9, S. 34. 1882.

die Überföhrungszahlen des Jods darstellen. Die vier Kurven beziehen sich von oben nach unten gerechnet auf Lösungen, welche ein Gramm - Molekulargewicht folgeweise in 1, 2, 4 und 8 l Flüssigkeit gelöst enthalten.

Wie man sieht, steigt bei der verdünntesten Lösung die Überföhrungszahl von 0.808 bei reinem Wasser regelmässig bis 1.55 bei einer alkoholischen Lösung von 95

Prozent Alkohol.

Schon bei der Lösung, welche ein Molekulargewicht in 4 l enthält, und zunehmend

deutlicher bei den stärkeren Lösungen zeigt sich aber die Überföhrungszahl des Jods bei Alkoholzusatz zunächst abnehmend, und dann erst wieder zunehmend. Das Minimum rückt bei konzentrierteren Lösungen des Salzes nach der Seite des stärkeren Alkoholgehaltes.

Wäre die Überföhrungszahl allein von dem Verhältnis der komplexen zu den einfachen Molekeln abhängig, so müsste man schliessen, dass ein gewisses Gemenge von Alkohol und Wasser ungünstiger für das Bestehen der komplexen Molekeln sei, als reines Wasser einerseits und reiner Alkohol andererseits. Indessen ist es möglich, dass verdünnter Alkohol das komplexe Ion in seiner Bewegung weniger beeinträchtigt, als das Kadmiumion, so dass bei gleichbleibendem oder selbst schwach abnehmendem Gehalt an komplexem Salz durch die relative Beschleunigung des komplexen Ions die Überföhrungszahl desselben zunimmt. Die Frage wäre durch Überföhrungsbestimmungen an solchen Salzen zu fördern, welche keine Neigung zeigen, komplexe Molekeln zu bilden, und dadurch gestatten, die eine von den beiden Veränderlichen zu eliminieren.

Lenz hat allerdings einen derartigen Versuch mit Jodkalium angestellt; eine wässrige Lösung (4 l) gab 0.520, und eine gleichkonzentrierte in Alkohol von 75 Prozent gab 0.514 für die Überföhrung des Jods, also keinen Unterschied, welcher die Fehlergrenzen übersteigt.

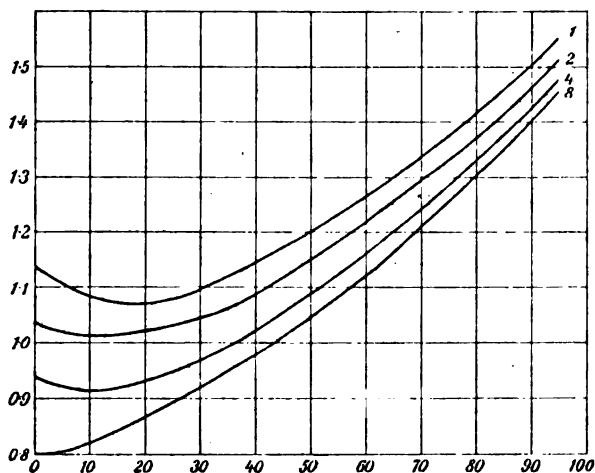


Fig. 37.

Ebensowenig konnten Unterschiede bei Kaliumchromat in Wasser und Alkohol von 26 Prozent gefunden werden, denn die Zahlen waren 0.51 und 0.46 bei einer Verdünnung von 2 l, 0.47 und 0.49 bei einer Verdünnung von 4 l. Indessen sind hier unglücklicherweise gerade solche Ionen gewählt worden, welche sehr angenähert gleich schnell wandern, wie aus den sehr nahe an 0.5 liegenden Überföhrungszahlen hervorgeht. Es ist nicht zu erwarten, dass bei Ionen, welche in einem Lösungsmittel übereinstimmen, ein Wechsel des Lösungsmittels erhebliche Unterschiede bewirken wird; vielmehr sind zum Zwecke einer Prüfung in dieser Richtung Ionen von möglichst verschiedener Beschaffenheit zu wählen, wie z. B. die des Jodlithiums.

10. **Gleichzeitige Elektrolyse zweier Salze.** Von grossem Interesse ist endlich ein Versuch, welchen Hittorf über die gleichzeitige Elektrolyse zweier Salze ausführte<sup>1)</sup>. Wenn man eine Lösung elektrolysiert, welche gleichzeitig Chlorkalium und Jodkalium enthält, so scheidet sich an der Anode nur Jod ab. Man darf natürlich nicht behaupten, dass nur Jodkalium zerlegt würde, denn jedes etwa freiwerdende Atom Chlor muss notwendig eine äquivalente Menge Jod frei machen; man kann daher aus der Untersuchung der Zersetzungsprodukte über die Art, wie der Strom sich zwischen beiden Elektrolyten teilt, nichts entnehmen. Dagegen gestattet die Bestimmung der Überföhrung allerdings eine Entscheidung der Frage.

Hittorf elektrolysierte gemengte Lösungen der beiden Salze bei verschiedenen Stromdichten und bei verschiedenen Mengenverhältnissen. In allen Fällen ergab sich, dass nach der Elektrolyse das Verhältnis zwischen Chlor und Jod an den Elektroden dasselbe war, wie vor derselben. Hätte der Strom, wie das nach den gebräuchlichen chemischen Vorstellungen angenommen werden könnte, sich vorwiegend des „leichter zersetzlichen“ Jodkaliums zu seiner Bewegung bedient, so hätte an der Kathode vorwiegend Jod verschwinden müssen, und das Verhältnis zwischen beiden Halogenen hätte sich bedeutend zu gunsten des Chlors verschieben müssen. Da hiervon nichts eintrat, so bleibt nur der Schluss übrig, dass beide Halogene, welche gleich schnell wandern (wie aus der Übereinstimmung der Überföhrungszahlen für Chlor- und Jodkalium hervorgeht), sich nach Massgabe ihrer vorhandenen Mengen an der Stromleitung beteiligt haben.

Für die ältere Theorie, welche die Elektrolyte in der Lösung als verbunden annahm, war diese Thatsache ein unlösbares Rätsel. Im

---

<sup>1)</sup> Pogg. 103, 46. 1858.

Lichte der gegenwärtigen Anschauungen von der Präexistenz freier Ionen in den elektrolytischen Lösungen liessen sich diese Erscheinungen voraussagen, wenn sie noch nicht bekannt wären.

## Fünftes Kapitel.

### Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

1. Definitionen. Nach dem Ohmschen Gesetz ist die Leitfähigkeit  $l$  eines Leiters gleich der Stromstärke  $i$  in demselben, dividiert durch den Potentialunterschied  $\pi$  an seinen Enden,

$$l = \frac{i}{\pi}.$$

Somit hat ein Leiter die Leitfähigkeit eins, wenn in ihm unter dem Einflusse eines bestimmten, in Volts gemessenen Potentialunterschiedes eine der Zahl der Volts numerisch gleiche Stromstärke, in Ampère gemessen, stattfindet. Reciprok der Leitfähigkeit ist der Widerstand  $r$ ,  $r = \frac{\pi}{i}$ . Ein Leiter von der Einheit der Leitfähigkeit hat auch den Widerstand eins. Die Widerstandseinheit führt den Namen Ohm, für die Einheit der Leitfähigkeit ist noch kein Name üblich.

Da der Widerstand eines Leiters von seiner Gestalt abhängig ist, so muss der Widerstandskoeffizient, der die entsprechende Eigenschaft des Materials ausdrückt, besonders definiert werden. Im Sinne des allgemeinen Masssystems ist es geboten, den in Ohm gemessenen Widerstand eines Würfels, dessen Seite der Längeneinheit (1 cm) gleich ist, als seinen spezifischen Widerstand zu bezeichnen. Gewöhnlich nennt man so den 10000 mal grösseren Widerstand, welchen ein Cylinder von 100 cm Länge und 0.01 qcm (ein Quadratmillimeter) Querschnitt besitzt.

Für Elektrolyte ist die Definition des spezifischen Widerstandes (oder Leitvermögen) ganz ungeeignet, da ihre Leitfähigkeit in erster Linie von der Zahl der leitenden Molekeln abhängt. Es ist daher notwendig, die Definition auf eine gleiche Zahl solcher zu beziehen; behält man die durch das System gebotene Länge von 1 cm bei, so ist der Querschnitt des Leiters so gross zu nehmen, dass die erforderliche Anzahl der Molekeln zwischen den um 1 cm entfernten Elektroden Platz findet.

Als normale Anzahl der Molekeln ist allgemein die Zahl derselben angenommen worden, welche sich in so viel Gramm des fraglichen Stoffes befinden, als sein Molekulargewicht beträgt. Ist  $v$  das Volum dieser Menge (die mit dem früher, I, 357, definierten Molekularvolum

zusammenfällt), so ist auch der Querschnitt des Flüssigkeitsprismas gleich  $v$  qcm, und die molekulare Leitfähigkeit  $n$  hat den  $v$ -fachen Wert der auf einem Würfel von 1 cm Seite bezogenen spezifischen Leitfähigkeit. Ist die spezifische Leitfähigkeit für einen Faden von 100 cm Länge und 0.01 qcm Querschnitt definiert, so ist sie mit 10000  $v$  zu multiplizieren, um den Wert der molekularen Leitfähigkeit zu ergeben.

In bei weitem den meisten Fällen hat man es mit Lösungen zu thun. Auf solche finden die gleichen Bestimmungen Anwendung, nur dass  $v$  alsdann das Volum der Lösung bedeutet, in welchem ein Gramm-Molekulargewicht des Elektrolyts aufgelöst ist. So z. B. für eine Lösung von 36.46 g Salzsäure im Liter, welche die Normallösung der Massanalyse ist, das Molekularvolum  $v = 1000$ .

Um demnach aus der auf 100 cm  $\times$  0.01 qcm bezogenen spezifischen Leitfähigkeit einer Lösung, welche ein Gramm-Molekulargewicht in  $n$  Litern enthält (eine  $\frac{1}{n}$ -Lösung der Massanalyse), die molekulare Leitfähigkeit zu berechnen, hat man sie mit  $n \times 10^7$  zu multiplizieren.

Nach diesen Bestimmungen beläuft sich die molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure bei grösseren Verdünnungen (wo sie von der Verdünnung ziemlich unabhängig ist) und bei Zimmertemperatur auf etwa 350, die des Chlorkaliums auf etwa 100 Einheiten.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass bis jetzt statt des Ohm die Siemenssche Quecksilbereinheit des Widerstandes zur Definition der molekularen Leitfähigkeit benutzt worden ist. Beide stehen in dem Verhältnis Siemens: Ohm = 1:1.063. Um daher die in Quecksilbereinheiten ausgedrückte molekulare Leitfähigkeit, wie sie in den nachfolgenden Paragraphen gegeben ist, auf reziproke Ohm umzurechnen, ist sie mit 1.063 zu multiplizieren.

2. Methoden. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte gehört gegenwärtig zu den bestgekannten Gebieten der Stöchiometrie. Diesen Standpunkt hat sie erst in letzter Zeit erreicht, da es bis dahin an brauchbaren Methoden zu ihrer Bestimmung gefehlt hatte; erst das Verfahren von F. Kohlrausch hat den Weg dazu geebnet.

Annähernde Schätzungen der Leitfähigkeit sind allerdings schon in den ersten Zeiten der Kenntnis der elektrischen Ströme zu finden, doch scheiterten genaue Messungen daran, dass stets beim Durchleiten von Strömen durch Elektrolyte an den Elektroden neue Potentialunterschiede auftreten, deren Grösse nicht bekannt ist, so dass in den Ausdruck des Ohmschen Gesetzes  $r = \frac{\pi}{i}$  die Grösse  $\pi$  mit einem unbekannten, dazu



meist veränderlichen Gliede behaftet ist, wodurch eine Bestimmung von  $r$  unausführbar wird.

Man kann verschiedene Wege gehen, um diese Schwierigkeit zu vermeiden. Der radikalste ist, die Ströme ohne Elektroden verlaufen zu lassen, so dass eine Gelegenheit zum Auftreten von Polarisation überhaupt nicht vorhanden ist. Um dies möglich zu machen, hat man in einem Elektrolyten nur Induktionsströme zu erregen und ihre Intensität zu messen; dieselbe ist bei gleichen induzierenden Einflüssen und gleicher Gestalt des Elektrolyts proportional der spezifischen Leitfähigkeit desselben.

Dieser Gedanke ist bisher nur ein einziges Mal, und zwar von Guthrie und Boys<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Der Apparat bestand aus einem System von 24 halbkreisförmigen horizontal gelagerten Magneten, welche um eine senkrechte Axe in schnelle Rotation versetzt werden konnten. Hierdurch wurde in dem cylindrischen Raum zwischen den Magneten ein magnetisches Feld erzeugt, das sich mit derselben Schnelligkeit drehte, wie die Magnete. In den cylindrischen Raum wurde an einem Torsionsdraht ein Glasgefäß gehängt, welches durch einen nahe anschliessenden Schirm von Ebonit gegen Luftströmungen geschützt war und den zu untersuchenden Elektrolyt aufnahm, dessen Menge regelmässig ein Liter betrug. In diesem Elektrolyt entstanden Induktionsströme von solcher Richtung, dass der Cylinder im Sinne der Drehung der Magnete mitgenommen wurde, und zwar proportional der Geschwindigkeit dieser Drehung. Der Ausschlag wurde, da er sehr klein war, mittels eines Mikroskops an einer photographisch verkleinerten Skala abgelesen.

Reines Wasser brachte im Apparat nicht den mindesten Ausschlag hervor, wenn die Magnete 50 mal in der Sekunde (die höchste gut erreichbare Geschwindigkeit) rotierten; seine Leitfähigkeit ist also zu gering, um unter diesen Umständen gemessen zu werden.

Guthrie und Boys haben mit diesem Apparat nur die Leitfähigkeiten einer Anzahl Lösungen von Schwefelsäure und von Kupfersulfat gemessen; allgemeine Schlüsse aus ihren Messungsergebnissen haben sie nicht gezogen, da es ihnen wesentlich auf das Verfahren ankam.

**3. Anwendung unpolarisierbarer Elektroden.** Die Polarisation lässt sich ferner in solchen Fällen vermeiden, wo die Elektroden aus Metallen bestehen, deren Salze den Elektrolyt bilden, indem durch den Stromdurchgang die Beschaffenheit der Elektroden nicht verändert

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 4, 328. 1880.

wird<sup>1)</sup>. Man ist in solchen Fällen in der Lage, irgend eine der für metallische Leiter gebräuchlichen Methoden anzuwenden. Nach diesem Verfahren haben Pouillet, Lenz, Hankel und insbesondere Beetz gearbeitet, von denen der letztere<sup>2)</sup> eine sehr sorgsame und vollständige Untersuchung der Leitfähigkeitsverhältnisse von Zinkvitriollösungen durchgeführt hat.

Wie die Anwendung unpolarisierbarer Elektroden auch für beliebige andere Flüssigkeiten zu ermöglichen ist, hat dann Paalzow<sup>3)</sup> gezeigt. Zwei Gefässe werden mit grossen amalgamierten Zinkelektroden versehen, welche in Zinkvitriollösung stehen. In diese werden poröse Thoncylinder gesetzt, welche mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt sind, und diese werden durch ein mit der gleichen Flüssigkeit gefülltes Heberrohr verbunden. Eine solche Anordnung ist unpolarisierbar, weil an der Grenzfläche zweier Elektrolyte keine messbare Polarisation auftritt, und man kann daher die Widerstandsmessung in der gewöhnlichen Weise ausführen. Um die Widerstände der Zuleitungen eliminieren zu können, wird das Heberrohr nach der ersten Messung durch ein anderes, bedeutend engeres oder weiteres ersetzt und eine zweite Messung ausgeführt; der Unterschied der beiden beobachteten Widerstände ist dann dem spezifischen Widerstande der Flüssigkeit proportional.

Die Methode hat neben ihren Vorteilen den Übelstand, dass eine Verunreinigung der zu untersuchenden Flüssigkeiten durch Zinkvitriol nur schwierig vermieden werden kann.

4. **Anwendung des Polarisationsmaximums.** Ein anderes Mittel, den Einfluss der Polarisation unschädlich zu machen, besteht darin, sie konstant zu halten, während man den Widerstand ändert. Dies gelingt am leichtesten, wenn man die Stromdichte an den Elektroden gross macht, so dass die Polarisation ihr Maximum erreicht.

Das Verfahren ist früher viel benutzt worden; es ist zuerst von E. Becquerel<sup>4)</sup> angegeben worden; später haben es Horsford, G. Wiedemann, W. Schmidt, Lenz, Saweljew und andere angewendet. Einen Vergleich dieser Methode mit der später zu erwähnenden Wechselstrommethode hat Tollinger<sup>5)</sup> durchgeführt; ich habe später<sup>6)</sup> diesen Vergleich auf andere Elektrolyte (organische Verbindungen) erweitert.

<sup>1)</sup> Die Lösung erleidet durch den Strom eine Konzentrationszunahme an der Anode und eine Abnahme an der Kathode, welche zu einem Konzentrationsstrom in der Gegenrichtung des Hauptstromes Anlass giebt. Doch kann diese der Polarisation ganz analoge Erscheinung durch Anwendung kurzer und schwacher Ströme sehr eingeschränkt werden.

<sup>2)</sup> Pogg. 117, 1. 1862

<sup>3)</sup> Pogg. 136, 489. 1869.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (3) 17, 267. 1846.

<sup>5)</sup> Wied. 1, 510. 1877.

<sup>6)</sup> Journ. f. pr. Ch. 31, 219. 1885.

Gegenwärtig ist die Methode verlassen, da es bessere und bequemere giebt. Die Notwendigkeit, zur Erzielung des Polarisationsmaximums stärkere Ströme anzuwenden, wodurch die Beschaffenheit des Elektrolyts geändert wird, ist ein erheblicher Nachteil.

5. **Anwendung von Wechselströmen.** Ein neues Prinzip zur Widerstandsbestimmung bei Elektrolyten, welches nach längerer Entwicklung schliesslich zu derjenigen Methode geführt hat, welche gegenwärtig am allgemeinsten angewendet wird, verdanken wir F. Kohlrausch<sup>1)</sup>. Wenn man zwei Stromstösse von gleichem Betrage aber entgegengesetzter Richtung schnell nacheinander durch dasselbe aus Elektrolyt und Elektroden bestehende Gebilde sendet, so wird die Verminderung, welche der erste Strom durch die Polarisation erfahren hat, gerade ausgeglichen durch die Verstärkung des zweiten Stromes infolge des gleichgerichteten Polarisationsstromes, welcher vom ersten Stromstoss herrührt.

Da Ströme von gleichem Betrage aber abwechselnd entgegengesetzter Richtung im Galvanometer nicht gemessen werden können, so wurde dieses durch das Webersche Dynamometer ersetzt; Stromstösse von den verlangten Eigenschaften können leicht dadurch erzeugt werden, dass man einen Magnet in einer Drahtspule rotieren liess.

Der störende Einfluss der Polarisation an den Elektroden, welcher in der nicht vollständigen Erfüllung der Voraussetzung liegt, dass die durch den ersten Stromstoss erzielte Polarisation vollkommen dem zweiten zu Gute kommt, lässt sich durch Vergrösserung der Elektroden einschränken. Ebenso wie die grossen Elektroden verhalten sich kleine, die mit Platinschwarz überzogen sind<sup>2)</sup>.

Das zu Anfang noch recht ungelienke Verfahren, welches auf einfacher Substitution des Elektrolyts durch gemessene Metallwiderstände beruhte, und daher eine konstante Drehungsgeschwindigkeit des Magnets voraussetzte, ist in der Folge<sup>3)</sup> stufenweise verbessert worden. Indem die beiden Rollen des Dynamometers in verschiedene Zweige geschaltet wurden, konnte die Wheatstonesche Anordnung benutzt werden, und später ergab es sich, dass man den Magnetinduktor durch einen gewöhnlichen Induktionsapparat, das Dynamometer durch ein Telephon ersetzen kann, wodurch der Apparat eine sehr bequeme Gestalt erlangt.

<sup>1)</sup> Kohlrausch und Nippoldt, Pogg. 138, 280. 1869.

<sup>2)</sup> Kohlrausch, Pogg. 154, 7. 1875.

<sup>3)</sup> Pogg. 151, 378. 1874; ib. 154, 1. 1875; ib. 159, 233. 1876; Wied. 6, 145. 1879; ib. 11, 653. 1880.

Die angewandte Methode ist die der Wheatstoneschen Brücke in der Kirchhoffschen Modifikation, deren Schema beistehend in Fig. 38

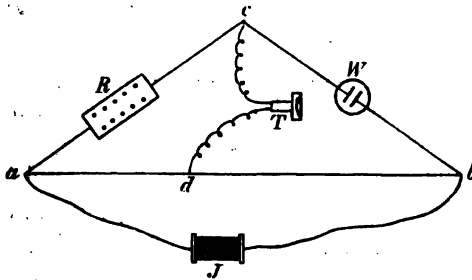


Fig. 38.

angedeutet ist.  $J$  ist das Induktorium, dessen Wechselströme sich bei  $a$  und  $b$  verzweigen; sie durchlaufen einerseits den Messdraht  $adb$ , andererseits den Rheostaten  $R$  und den zu messenden Flüssigkeitswiderstand  $W$ . Zwischen  $c$  und dem verschiebbaren Kontakt  $d$  ist das Telephon eingeschaltet. Man

stellt im Rheostaten einen Widerstand von derselben Grössenordnung ein, wie ihn die Flüssigkeit besitzt, und bewegt dann den Kontakt  $d$  so lange, bis das Telephon schweigt. Alsdann geht kein Anteil der Wechselströme durch  $cTd$ , und es verhalten sich die Widerstände  $W:R = db:ad$ , oder es ist  $W = R \frac{db}{ab}$ . Kohlrausch hat den

Messdraht  $ab$  schraubenförmig um einen Cylinder aus isolierendem Material gewickelt, um ihm eine für die Genauigkeit der Ablesung günstige grössere Länge geben zu können, ohne den Apparat durch zu grosse Ausdehnung unhandlich zu machen. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind, als die Einstellungsfehler, reicht man indessen mit einem 100 cm langen gerade ausgespannten Draht an Stelle der „Brückenwalze“ von Kohlrausch aus.

Die Einzelheiten der Technik dieses Verfahrens werden später beschrieben werden.

**6. Elektrometrische Methode.** Man kann Widerstandsbestimmungen statt auf Messungen von Stromstärken auf solche des Potentialgefälles begründen. Das Prinzip dieser Methode ist 1875 von Fuchs<sup>1)</sup> und 1876 von Lippmann<sup>2)</sup> angegeben worden; gewöhnlich wird sie nach letzteren benannt. Die von Fuchs benutzte Anordnung ist folgende: Man schaltet in denselben Stromkreis den zu messenden Widerstand und einen bekannten von annähernd gleicher Grösse und misst die Ausschläge, indem man das Elektrometer einmal mit den Enden des einen, das andere Mal mit den Enden des anderen Widerstandes in Verbindung setzt, resp. indem man an dem einen Ende jedes Widerstandes das

<sup>1)</sup> Pogg 156, 162. 1875.

<sup>2)</sup> C. r. 83, 192. 1876.

Potential Null herstellt und das Potential am anderen Ende misst. Die Widerstände verhalten sich dann, wie die Potentiale oder, wenn das Elektrometer graduiert ist, wie die Ausschläge des Elektrometers.

Lippmann bringt ebenfalls den zu messenden Widerstand und einen Rheostat in denselben Stromkreis; statt aber das Verhältnis der Ausschläge zu ermitteln, ändert er den Rheostaten so lange, bis beide Ausschläge einander gleich werden; alsdann sind auch beide Widerstände einander gleich.

Ein Vorzug dieses Verfahren liegt darin begründet, dass die Messung von der Grösse des zu messenden Widerstandes ziemlich unabhängig ist, während nach den anderen Methoden die Genauigkeit bei grösseren Widerständen abzunehmen pflegt.

Die praktische Ausführung derartiger Messungen hängt von der Anwendung eines bequemen und genauen Elektrometers ab; das von Lippmann konstruierte Instrument (s. w. u.) ist hierzu sehr geeignet. Angaben über die Technik findet man in der eben erwähnten Mitteilung von Lippmann, ausführlichere von Bouty<sup>1)</sup>, welcher unter Anwendung des Lippmannschen Elektrometers wieder zum Verfahren von Fuchs zurückkehrte, nur mit dem Unterschiede, dass er die Potentialdifferenz am Elektrometer nicht unmittelbar, sondern durch Kompensation mit einer messbar veränderlichen Potentialdifferenz bestimmte.

Fig. 39 zeigt die Anordnung: a und b sind zwei kapillare Heber von etwa 100 cm Länge, welche in die porösen Gefässe P und P' tauchen. Letztere stehen in den Gläsern M und M', und diese sind,

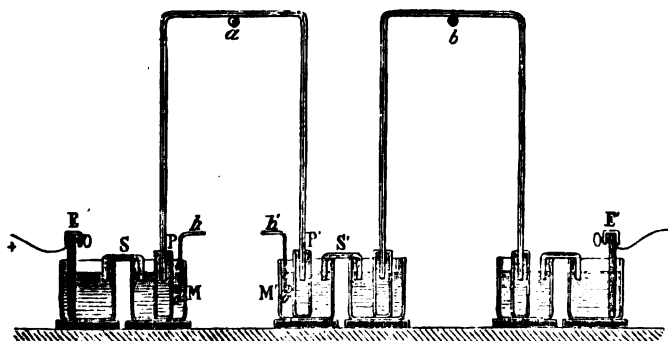


Fig. 39.

wie die Figur zeigt, durch kurze, dicke Heber verbunden. Der Strom eines Daniellschen Elementes wird durch amalgamierte Zinkelektroden

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 439. 1884.

E, E' zugeleitet. Die Gefässe sind mit Zinksulfatlösung gefüllt, nur die porösen Cylinder P, P', ebenso wie die Heber enthalten die zu untersuchenden Lösungen und zwar a die eigentliche Lösung, b eine Vergleichslösung, auf deren Leitfähigkeit die der ersten Lösung bezogen werden soll. Die Potentialdifferenz an den Enden der Heber wird mittels sekundärer Elektroden o und o' gemessen. Die Form dieser sekundären Elektroden zeigt Fig. 40; sie bestehen aus dreihalsigen Flaschen, welche vollständig mit Zinksulfatlösung gefüllt sind, und in J einen amalgamierten Zinkstab, in h einen Heber und in T einen massiven Glasstab tragen, welcher dazu dient, die Flüssigkeit bis genau an die Mündung des Hebers zu bringen. Man bestimmt mittels Kompensation die beiden Potentialunterschiede  $\pi_a$  und  $\pi_b$  an den Enden der Heber a und b und findet dann die Widerstände vermöge der Beziehung

Fig. 40.

$$\frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{w_a}{w_b}, \text{ also } w_a = w_b \frac{\pi_a}{\pi_b}.$$

Zur weiteren Berechnung hat man das Verhältnis zu bestimmen, in welchem beide Heber stehen, wenn sie mit derselben Flüssigkeit gefüllt sind<sup>1)</sup>; man erhält dann das Verhältnis der spezifischen Widerstände der beiden Flüssigkeiten und kann, wenn der eine bekannt ist, den anderen berechnen.

**7. Ausführung von Leitfähigkeitsmessungen.** In der Gestalt, wie die Methode von Kohlrausch in meinem Laboratorium seit einer Anzahl von Jahren verwendet wird<sup>2)</sup>, besteht der Apparat aus folgenden Teilen: Induktionsapparat, Messbrücke, Vergleichswiderstand, Gefäss für den Elektrolyten, Telephon; eine grosse Bequemlichkeit gewährt endlich, wenn viele Bestimmungen nacheinander ausgeführt werden sollen, ein Thermostat.

Der Induktionsapparat muss klein sein und nicht viele Windungen haben. Ein grosser Teil der Misserfolge, welche einzelne Physiker<sup>3)</sup> mit dem Verfahren von Kohlrausch hatten, liegt zum Teil daran, dass sie zu

<sup>1)</sup> Es würde nicht schwierig sein, durch Verkürzung des Hebers mit dem grösseren Widerstande beide Heber völlig gleich zu machen und sich so die Reduktion zu ersparen.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 561. 1888.

<sup>3)</sup> Z. B. Bouty und Foussereau.

grosse Induktionsapparate angewendet haben. Solche setzen eine relativ grosse Elektrizitätsmenge in Bewegung, so dass für jeden Stromstoss die Polarisation an den Elektroden grösser wird, als nach den Voraussetzungen des Verfahrens statthaft ist. Ein Grund für die Anwendung grosser Induktorien liegt bei der grossen Empfindlichkeit des Telephons nicht vor, so dass in der That die kleinen, wohlfeilen Induktorien, wie sie zu medizinischen Zwecken fabriziert werden, nach meinen Erfahrungen die geeignetsten sind. Man muss dafür sorgen, dass die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen macht; für hohe Töne ist das Telephon weit empfindlicher, als für niedrige, und ein Laut ähnlich dem Singen einer Mücke gestattet weit besseres Arbeiten, als tiefe oder gar schnarrende Töne. Auch ist es zweckmässig, die metallene verschiebbare Hülse, welche zwischen der primären Spule und dem Eisenkern vorhanden zu sein pflegt, zu entfernen; auch dadurch werden die Töne besser hörbar, indem alsdann die elektrischen Schwingungen mehr von der reinen Sinusform (die am schlechtesten gehört wird) abweichen und die Obertöne sich stärker entwickeln. Zum Betriebe eines solchen Induktoriums genügen ein oder zwei Leclanché-Elemente auf lange Zeit.

Die Messbrücke besteht aus einem 100 cm langen, über einen in Millimeter getheilten Massstab ausgespannten Platindraht, über welchen mittels eines auf dem Massstabe gleitenden Schlittens ein Kontakt geführt werden kann. Zum Kalibrieren des Drahtes dient zweckmässig das Verfahren von Strouhal und Barus<sup>1)</sup>, welches folgendermassen ausgeführt wird.

Man stellt zehn annähernd gleiche Widerstände aus Neusilberdraht her, deren Gesamtbetrag annähernd dem Widerstande des Platindrahtes gleich kommt, indem man gleich lange Stücke eines passenden Drahtes an den Enden mit angelöteten Stücken starken Kupferdrahtes versieht, welche man amalgamiert. Parallel der Messbrücke wird eine hölzerne Latte hingelegt, welche in je 11 cm Entfernung neun Quecksilbernäpfe

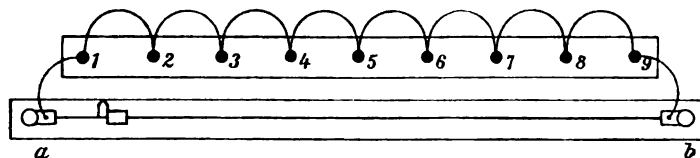


Fig. 41.

enthält, und die zehn Widerstände werden der Zeichnung (Fig. 41) entsprechend gleichlaufend mit dem Messdraht angeordnet. Nun werden

<sup>1)</sup> Wied. 10, 326. 1880.

die Leitungsdrähte des Induktoriums mit den Enden a und b verbunden; man bringt die Leitungen des Telephons in den Quecksilbernäpf 1 und an den Schlitten der Brücke und sucht mittels desselben den Ort auf, wo der Ton verschwindet. Nun wird der erste mit irgend einem Abzeichen versehene Widerstand r mit dem vertauscht, welcher bis dahin zwischen 1 und 2 war; man bestimmt die Stellung des Schlittens, indem die Telephonleitung einmal mit 1, sodann mit 2 verbunden ist, und notiert den Unterschied der Ablesungen. Derselbe Widerstand r wird nun zwischen 2 und 3 gebracht und wie früher verfahren, bis man schliesslich r zwischen 9 und b hat, wo statt der beiden Ablesungen wieder nur eine, mit der Telephonleitung in 9, nötig ist.

Durch diese Messungen hat man auf dem Messdraht zehn gleichwertige Stücke bestimmt, von denen jedes nahezu ein Zehntel des Ganzen ist. Man addiert alle zehn Werte, teilt die Differenz gegen 100 cm in zehn Teile und korrigiert jeden Einzelwert um diesen Betrag, so dass nunmehr die Summe genau 100 cm ausmacht. Addiert man nun noch folgeweise die einzelnen korrigierten Strecken in der Weise 1,  $1+2$ ,  $1+2+3$ , . . . , so hat man in den erhaltenen Zahlen die Punkte, welche den aufeinander folgenden Zehnteln des Messdrahtes entsprechen, und die Unterschiede dieser Werte gegen 10, 20, 30, . . . cm sind die an den entsprechenden Stellen anzubringenden Korrekturen. Ergibt sich z. B. als Summe der drei ersten Strecken 29.87 cm, so ist jeder Ablesung in der Nähe von 30 cm die Korrekursionsgrösse  $+0.13$  hinzuzufügen. Für die zwischenliegenden Stellen des Messdrahtes kann man die Korrekursionsgrösse einfach interpolieren.

Die Korrekursionsgrössen schreibt man zweckmässig an den entsprechenden Stellen auf den Massstab und bringt sie an den gemachten Ablesungen vor dem Niederschreiben des Resultats an.

Als Vergleichswiderstand dient ein gewöhnlicher Widerstandskasten. Will man sich auf das Notwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100 und 1000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 2000 oder 10000 Ohm wesentliche Vorteile. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, dass die Fehler weniger als 0.001 betragen und für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden können.

Aufgespulte Drahtwiderstände, wie sie fast ausschliesslich verwendet werden, gestatten keine guten Messungen mehr, wenn ihr Betrag 2000 bis 5000 Ohm überschreitet, indem das Minimum im Telephon undeutlich wird. Die Ursache davon ist meist in der Selbstinduktion gesucht worden, doch wird diese bei der Anfertigung dadurch möglichst ein-



geschränkt, dass die Widerstände „bifilar“ gewickelt werden, derart, dass der Draht von der Mitte aus zweifädig aufgespult wird, wodurch überall entgegengesetzt gerichtete Ströme nebeneinander liegen, die sich in ihrer Fernwirkung nahezu aufheben. Chaperon<sup>1)</sup> hat nach dem Vorgange von F. Kohlrausch darauf hingewiesen, dass viel mehr die elektrostatische Kapazität der Widerstandsspulen störend sei, als ihre Selbstinduktion. Dadurch, dass er die Widerstände einfädig, aber so spulte, dass in jeder folgenden Lage der Sinn der Wickelung umgekehrt wurde, erhielt er Widerstände, welche bis zu 100 000 Ohm gute Minima gaben.

Da die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen zwischen sehr weiten Grenzen verschieden ist, so ist das Widerstandsgefäss zweckmässig in verschiedenen Formen auszuführen. In den meisten Fällen kommen verdünnte Lösungen von grossem Widerstande in Betracht; für solche hat sich am besten eine Form bewährt, welche im wesentlichen von Arrhenius angegeben worden ist.

Zwei kreisförmige Elektroden (Fig. 42) von 3 bis 4 cm Durchmesser auf etwas starkem Platinblech werden mit kurzen Ansätzen aus starkem Platindraht durch Vernieten und Verlöten mit Gold verbunden; an die Ansätze werden Glasröhren derart durch Schmelzglas<sup>2)</sup> befestigt, dass der grösste Teil der Ansätze sich im Inneren der Röhren befindet. Mittels eines durch eine Elektrode an passender Stelle gebohrten Loches, durch welches die eine Glasröhre geführt wird, werden nun beide Elektroden in etwa 1 cm Entfernung einander parallel gestellt und in dieser Lage durch Festkitten in einem Deckel aus Hartgummi erhalten. Die zu untersuchende Flüssigkeit kommt in einen ziemlich dünnwandigen Glaszylinder mit flachem Boden, dessen Querschnitt von den Elektroden so weit ausgefüllt ist, als ohne Zwang möglich ist; die feste Lage des Elektrodenteils ist durch eine in den Deckel eingedrehte Rille gesichert. Die Leitung von den Elektroden

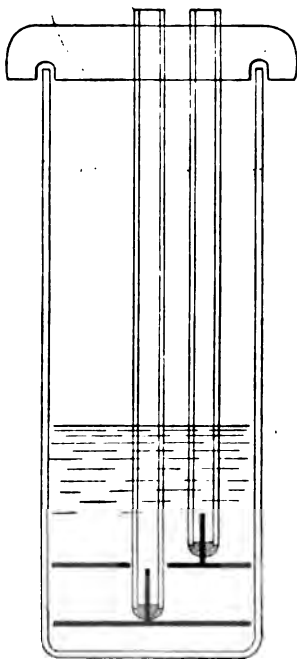


Fig. 42.

<sup>1)</sup> C. r. 106, 799. 1889.

<sup>2)</sup> Ein bleihaltiges Glas, welches sich sowohl mit Platin, wie mit gewöhnlichem Glas verbinden lässt, ohne dass die Verbindungsstellen Sprünge bekommen.

wird durch starke Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt werden, und deren Verbindung mit den Platindrähten durch einen Tropfen Quecksilber gesichert ist.

Auf die Auswahl des Glases für das Widerstandsgefäß hat man einige Sorgfalt zu verwenden, da die Löslichkeit schlechter Gläser bei der grossen Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmethode erhebliche Fehler verursachen kann.

Für besser leitende Flüssigkeiten müssen Gefässe von anderer Gestalt verwendet werden, da man Flüssigkeitswiderstände unterhalb 20 Ohm nicht mehr gut mittels Telefon und Wechselströmen messen kann. Einige brauchbare Formen, die meist von F. Kohlrausch angegeben sind; finden sich in den beistehenden Figuren 43 bis 46 dargestellt. Die Elektroden müssen platinirt, d. h. mit Platinschwarz überzogen sein: dies geschieht am leichtesten, wenn man die Gefässe mit sehr verdünnter Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure füllt und einen Strom von 4—5 Volt unter zeitweiligem Richtungswechsel so lange durchleitet, bis beide Elektroden mit einem samtschwarzen Überzuge von feinzerteiltem Platin zerteilt sind. Nach dem Platinieren sind sie

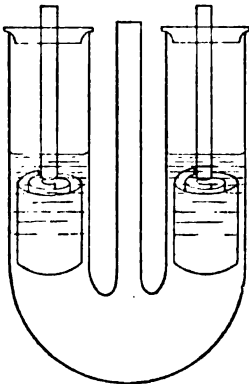


Fig. 43.

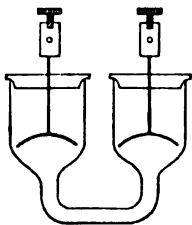


Fig. 44.

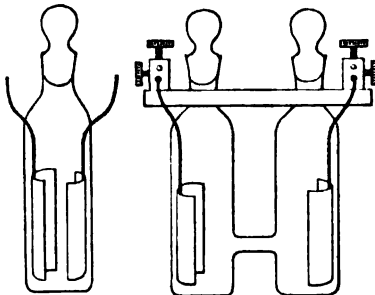


Fig. 45.

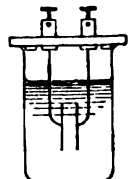


Fig. 46.

lange und gut auszuwaschen, da an dem Überzuge die Platinierungsflüssigkeit auffallend hartnäckig haften bleibt.

Das Telefon. Nach meinen Erfahrungen genügen die gewöhnlichen Bellschen Hörtelefone den Anforderungen meist in ausreichendem Masse. Die empfindlichsten Instrumente, welche ich kennen gelernt habe, sind die Hörtelefone von Ericsson in Stockholm; sie übertreffen

weit die von einzelnen Firmen speziell für Widerstandsmessungen gefertigten Telephone.

Eine gewisse Schwierigkeit der Methode liegt für den Ungeübten darin, dass das vom Induktionsapparat ausgehende Geräusch die Erkennung des Tonminimums im Telefon erschwert. Man kann es durch Überdecken oder Einhüllen des Induktoriums nur unvollkommen abschliessen, und die Aufstellung des Induktoriums in einem entfernten Raume bringt wieder andere Unbequemlichkeiten mit sich. Am zweckmässigsten erweist es sich, das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kugeln von passender Grösse, das „Antiphon“, zu verstopfen; man kann dann bei ganz erheblichem äusseren Lärm noch recht gute Messungen machen, wenn man gelernt hat, das Telefon mit gutem Schluss an das Ohr zu drücken.

Der Thermostat. Da der Temperaturkoeffizient der meisten Elektrolyte etwa 2 Prozent pro Grad beträgt, so ist eine scharfe Temperaturbestimmung für die Genauigkeit der Messungen von grosser Bedeutung. Am zweckmässigsten ist es, stets bei einer und derselben Temperatur zu arbeiten, und diese mittels eines Thermostaten herzustellen.

Nach langjähriger mannigfaltiger Benutzung thermostatischer Vorrichtungen bin ich jetzt bei der folgenden Form stehen geblieben, welche, wenn die äussere Temperatur nicht allzu sehr schwankt, eine Konstanz von  $\pm 0.05$  gewährt. Auf dem Boden eines Wasserbades von passender Grösse (Inhalt zwischen 2 l und 30 l, am zweckmässigsten

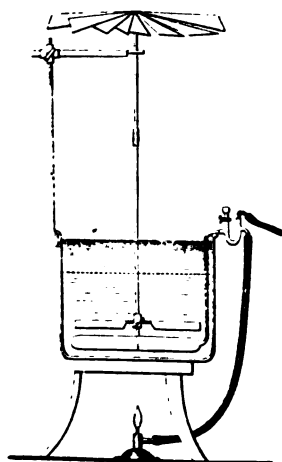


Fig. 47.

von emailliertem Eisenblech, wird das cylindrische Gefäss A des Temperaturregulators gelegt, welches in einem aufrechten Hals ausläuft, der über den Rand des Wasserbades rechtwinklig abgebogen ist (Fig. 47).

Mit diesem Hals wird die U-förmige Regulier Vorrichtung durch eine zwischengeschaltene Gummibindung wasserdicht verbunden.

Die Füllung des Gefässes ist nicht Luft oder Dampf, welche beide vom Barometerstande abhängige Temperaturen geben, sondern eine etwa zehnprozentige Lösung von Chlornatrium, welche sich gleichförmiger und bei niederen Temperaturen stärker als Wasser ausdehnt. Die durch den Temperaturwechsel bedingten Volumänderungen der Flüssigkeit wirken auf das Quecksilber des Regulators (Fig. 48), welcher nach dem

gewöhnlichen Prinzip eingerichtet ist. Der einzige, freilich für die Empfindlichkeit des Apparates entscheidende Apparat besteht darin,



Fig. 48.

dass die Öffnung der Gaszufuhrsröhre nicht wie gewöhnlich schief, sondern völlig gerade abgeschnitten ist. Es genügt alsdann eine sehr kleine Veränderung des Quecksilberstandes, um eine sehr bedeutende Änderung der Ausflussöffnung zu bewirken. Zur Verhinderung des Auslöschens wird eine sehr kleine seitliche Öffnung in der Gaszufuhrsröhre angebracht.

Um die Temperatur im ganzen Bade gleichförmig zu machen, dient ein Rührwerk, welches aus einer horizontal liegenden Windmühle besteht, die ein System von vier im Wasser umlaufenden schmalen Schaufeln in Bewegung setzt. Die Windmühle wird durch den vom Thermostaten aufsteigenden warmen Luftstrom bewegt; genügt dieser nicht, so lässt man unter der Mühle ein Hilfsflämmchen brennen. Um eine möglichst grosse Beweglichkeit zu erzielen, wird die senkrechte Axe des Rührwerks aus einer leichten Glasröhre hergestellt, welche in eine Stahlspitze (starke Nähnadel) ausgeht, die in einem Achathütchen, wie solche für Kompassnadeln benutzt werden, läuft. Dicht unter der Windmühle, die möglichst leicht aus Draht und Papier zu konstruieren ist, wird die Axe durch eine Führung, ein rein gebohrtes Loch in einer dünnen Messingplatte, gehalten. Es muss acht darauf gegeben werden, dass die Axe gut vertikal steht, da sie sich sonst nicht regelmässig bewegt.

Ein falscher Boden aus weitem Drahtgeflecht gestattet, die zu wärmenden Gefässe etc. in geeigneter Tiefe aufzustellen.

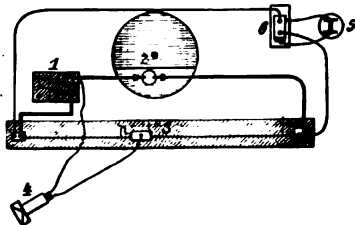


Fig. 49.

1. Widerstandskasten.
2. Widerstandsgefäss und Thermostat.
3. Messbrücke. 4. Thelephon.
5. Element. 6. Induktorium.

Um der Verdunstung des Wassers bei höheren Temperaturen vorzubeugen, übergiesst man es mit flüssigem Paraffin.

Die Anordnung der Apparate ist in dem beistehenden Schema (Fig. 49) dargestellt. Die Verbindungen der Apparate 1, 2 und 3 müssen aus recht starkem Kupferdraht gemacht sein.

Die Ausführung der Messungen geht, wenn die Flüssigkeiten vorbereitet sind, sehr schnell vor sich. Wenn es sich um die Unter-

suchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäß selbst her, indem man mit Pipetten genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung entfernt und durch Wasser, welches im Thermostat zweckmässig auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt. Soll dagegen eine Anzahl vorhandener Flüssigkeiten untersucht werden, so stellt man die Gefässe, in denen sie aufbewahrt werden, rechtzeitig vorher in den Thermostaten, um mit der Temperaturlausgleichung keine Zeit zu verlieren.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man sehr leicht zwei nahe (0.5 bis 2 mm) liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt; die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gesuchte Ort, der sich nach einiger Übung leicht auf 0.2 bis 0.3 mm bestimmen lässt. Nun hat in der Mitte der Messbrücke die Änderung der Einstellung um 1 mm eine Änderung der zugehörigen Leitfähigkeit um 0.4 Proz. zur Folge; die oben angegebene Grenze gestattet somit eine Bestimmung der Leitfähigkeit auf 0.1 Proz., eine für die vorliegenden Zwecke völlig ausreichende Genauigkeit. Sollte einmal das Minimum undeutlicher werden, so hilft gewöhnlich erneutes Platinieren dem Übelstande vollkommen ab.

Die Berechnung der Messungen geschieht nach der Formel

$$\mu = k \frac{v \cdot a}{w \cdot b}$$

Hierin ist:

- $\mu$  die molekulare Leitfähigkeit,
- $v$  das Volum der Lösung, welches ein Gramm-Molekulargewicht des Elektrolyts enthält, in Litern,
- $w$  der eingeschaltete Vergleichswiderstand,
- $a$  die linke,
- $b$  die rechte Drahtlänge der Messbrücke bis zur Kontaktschneide,
- $k$  die Widerstandskapazität des Messgefässes.

Um  $k$  zu bestimmen, benutze ich eine  $\frac{1}{50}$ -normale Chlorkaliumlösung, welche nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit 112.2 bei 18° und 129.7 bei 25° besitzt. Macht man eine Messung an derselben und setzt in die obenstehende Gleichung links den eben angegebenen Wert, rechts die gemessenen Werte, so ergibt sich  $k$ . Es empfiehlt sich, diese Bestimmung von Zeit zu Zeit zu wiederholen.

Benutzt man einen vollständigen Widerstandskasten, so stöpselt man zweckmässig solche Widerstände, welche zu dem Volum  $v$  in einem einfachen Verhältnis stehen; man spart sich dadurch viel Rechnung.

Die Verhältniszahlen  $\frac{b}{a}$  sind für einen Messdraht von 1 m Länge von Obach berechnet worden; die von ihm herausgegebene Tabelle lässt sich zweckmässig benutzen.

**8. Ergebnisse. Ältere Arbeiten.** Aus den früheren Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Elektrolyte hatte sich nicht viel ergeben. Am meisten Aufmerksamkeit hatte die Thatsache erregt, dass einige Elektrolyte bei folgeweistem Verdünnen mit Wasser ein Maximum der spezifischen Leitfähigkeit aufwiesen. Solche Maxima fand A. de la Rive<sup>1)</sup> bei Schwefelsäure, Matteucci<sup>2)</sup> ausserdem bei Salpetersäure und Salzsäure, Hankel<sup>3)</sup> bei Lösungen von Zinkvitriol. Indessen hat thatsächlich diese Erscheinung keine besondere Bedeutung, sondern ist eine Folge der Thatsache, dass reine flüssige Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur ausnahmslos sehr schlechte Leiter sind. Verdünnt man solche, z. B. Schwefelsäure, mit Wasser, so treten zwei Einflüsse auf. Erstens nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung zu, zweitens nimmt durch die fortschreitende Verdünnung die Zahl der elektrolytischen Molekeln in der Volumeinheit ab, und daher muss die spezifische, auf ein bestimmtes Volum bezogene Leitfähigkeit von dem Punkte ab gleichfalls abnehmen, wo der zweite Einfluss den ersten überwiegt; an dieser Stelle muss also ein Maximum der Leitfähigkeit vorhanden sein. Man kann die gleiche Überlegung auch folgendermassen ausdrücken: Reine, unverdünnte Flüssigkeiten leiten nicht; unendlich verdünnte, d. h. reines Wasser, leiten gleichfalls nicht; ist also bei endlichen Verdünnungen überhaupt ein endlicher Wert der Leitfähigkeit vorhanden, so muss die spezifische Leitfähigkeit, da ihr Anfangs- und ihr Endwert Null ist, durch einen Maximalwert gehen.

Bei Salzen und anderen Stoffen, welche nicht Lösungen von beliebigen Konzentrationen herstellen lassen, ist es offenbar eine Frage der Löslichkeit, ob das Maximum in das beobachtbare Gebiet fällt, oder nicht, und man wird gegebenen Falles bei höheren Temperaturen und vermehrter Löslichkeit Maxima beobachten, die bei niederen Temperaturen nicht erscheinen.

Zu beachten ist, dass derartige Maximalwerte fast nur bei der spezifischen Leitfähigkeit erscheinen und nicht bei der molekularen, denn diese nimmt beständig mit steigender Verdünnung zu<sup>4)</sup>. Es ist das Auf-

<sup>1)</sup> Pogg. 19, 230. 1830.    <sup>2)</sup> A. ch. ph. 66, 237. 1837, ib. (3) 15, 498. 1845.

<sup>3)</sup> Pogg. 69, 285. 1846.

<sup>4)</sup> Eine Ausnahme bildet nur die Schwefelsäure, welche bei grossen Konzentrationen ein geringes Maximum der molekularen Leitfähigkeit zeigt.

treten dieser „ausgezeichneten“ Werte wieder davon abhängig, welche Funktion man der Betrachtung unterlegt (vgl. I, 559). Da nun im vorliegenden Falle die spezifische Leitfähigkeit der elektrolytischen Lösungen eine für die Erkenntnis und den Ausdruck der stöchiometrischen Regelmässigkeiten durchaus nicht geeignete Funktion ist, so sind auch die erwähnten Maxima derselben von so komplizierter Bedeutung, dass man ihren Inhalt gegenwärtig in keiner Weise zu übersehen und zu verwerten vermag.

Eine andere Erscheinung, welche schon den älteren Forschern auf diesem Gebiete aufgefallen war, ist der grosse Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit. Während metallische Leiter im allgemeinen mit steigender Temperatur schlechter leiten, zeigen Elektrolyte das entgegengesetzte Verhalten, und es ist lange angenommen worden, dass dies ein fundamentaler Unterschied zwischen den beiden Klassen sei. Indessen hat man in der Kohle und in einigen Legierungen Beispiele, dass auch Leiter erster Klasse ihre Leitfähigkeit mit der Temperatur steigern können, und in letzter Zeit hat Arrhenius, geleitet durch theoretische Überlegungen, einige Fälle aufgefunden, wo elektrolytische Lösungen ihre Leitfähigkeit mit steigender Temperatur vermindern<sup>1)</sup>.

Die ersten genaueren Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die elektrischen Leitfähigkeiten hat Beetz in seiner oben (S. 624) erwähnten Abhandlung ausgeführt. Da sich Allgemeines ausser der Thatsache, dass dieser Einfluss ziemlich erheblich, nämlich rund 2 Proz. für jeden Grad ist, nicht ergeben hat, so kann der Hinweis auf die Arbeit hier genügen.

Endlich sind noch die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung zu erwähnen, auf welche G. Wiedemann<sup>2)</sup> schon 1856 hingewiesen hat, die aber erst in letzter Zeit haben schärfer formuliert werden können.

9. Untersuchungen von F. Kohlrausch. Nach Ausarbeitung seines Verfahrens hat Kohlrausch, zum Teil mit seinen Mitarbeitern Nippoldt und Grotrian, eine grosse Zahl von Leitfähigkeitsbestimmungen durchgeführt, welche den Grundstock unserer Kenntnisse über diese Eigenschaft bilden. Die Zahlenergebnisse seiner Untersuchungen werden weiter unten in übersichtlicher Form mitgeteilt werden; an allgemeinen Beziehungen ist aus seinen Arbeiten folgendes zu erwähnen.

Die ersten Abhandlungen enthalten im wesentlichen die Mitteilung und Besprechung des Zahlenmaterials. Die Leitfähigkeiten wurden ge-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 112. 1889.

<sup>2)</sup> Pogg. 99, 177. 1856.

mäss der Definition der Physiker als spezifische Leitfähigkeiten berechnet, wodurch naturgemäss die Erkenntnis stöchiometrischer Beziehungen sehr erschwert wird. Die erste Entdeckung solcher ist denn auch nicht früher als 1875<sup>1)</sup> mitgeteilt worden: Äquivalente Lösungen von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure haben dieselbe Leitfähigkeit. Es ist dies allerdings keine allgemeine Eigenschaft der Säuren; für Schwefelsäure trifft sie nicht zu, und die anderen gleichzeitig untersuchten Säuren, Essig-, Wein- und Oxalsäure sind Leiter von anderer (niedrigerer) Grössenordnung.

Durch dieses Ergebnis wurde die allgemeine Beziehung der Leitfähigkeitszahlen auf chemisch vergleichbare Mengen nahegelegt. Kohlrausch führte diese zunächst<sup>2)</sup> so aus, dass er für seine Lösungen den „Molekulargehalt“  $m$  berechnete, d. h. die Anzahl von Gramm-Molekeln (eigentlich Äquivalenten), welche in einem Liter Lösung enthalten sind, und die spezifische Leitfähigkeit  $k$  dieser Lösungen in Vergleich setzte. Indem er beide Grössen durch eine Gleichung  $k = \lambda m - \lambda' m^2$  in Beziehung setzte, erhielt er in  $\lambda$  eine für den Elektrolyten charakteristische Grösse, den Grenzwert des Verhältnisses zwischen Molekulargehalt und Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung. Denn es ist  $\frac{k}{m} = \lambda - \lambda' m$ , und indem  $m$  gegen Null geht, wird  $\lambda = \lim \frac{k}{m}$ . Diese Grösse nennt

Kohlrausch das molekulare Leitvermögen des Körpers in wässriger Lösung. Sie ist, wie bemerkt werden soll, nicht identisch mit der oben (S. 622) definierten molekularen Leitfähigkeit, denn sie gilt nur für unbegrenzte Verdünnung, während nach jener Definition für jede Verdünnung eine molekulare Leitfähigkeit sich angeben lässt.

Aus der Betrachtung seiner Grösse  $\lambda$  ersah Kohlrausch nun folgende Beziehungen. Es lassen sich drei Hauptgruppen von Elektrolyten unterscheiden, welche durch Leitfähigkeiten von gleicher Grössenordnung unterschieden sind: die starken einbasischen Säuren, die starken Basen und die Salze. Erstere haben die grösste molekulare Leitfähigkeit von über 300 (in den oben, S. 622 definierten Einheiten); dann folgen die Ätzalkalien mit 150 bis 200 und schliesslich die Salze mit 70 bis 100.

Nahezu gleichzeitig mit Kohlrauschs Befund, dass die molekulare Leitfähigkeit der starken einbasischen Säuren annähernd die gleiche ist, machte R. Lenz<sup>3)</sup> eine analoge Beobachtung an den Halogenverbin-

<sup>1)</sup> Pogg. 159, 268. 1876; auszüglich mitgeteilt der Kgl. Bayr. Ak. d. Wiss. am 5. Nov. 1875.

<sup>2)</sup> Wied. 6, 145. 1879.

<sup>3)</sup> Pogg. 160, 425. 1877.



dungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, wobei es sich ergab, dass die Übereinstimmung bei verdünnten Lösungen besser war, als bei konzentrierten. In einer späteren Arbeit<sup>1)</sup> bestätigte er mittels genauerer Messungen dies Ergebnis in Bezug auf Salze mit gleichem Kation und kam infolge einer Beschränkung seiner Versuche auf eine allzu geringe Zahl von Stoffen zu der Meinung, dass die Leitfähigkeit nur vom Kation abhängig ist, während das Anion keinen Einfluss haben soll. Gegenwärtig wissen wir, dass bei beiden Arten der Ionen sehr verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten vorkommen.

In der zweiten Arbeit führt, wie noch besonders erwähnt werden mag, Lenz den Begriff der molekularen Leitfähigkeit, wie er oben (S. 622) definiert worden ist, zuerst ein.

10. Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Bei genauerer Betrachtung der für die verschiedenen Verbindungen geltenden Zahlenwerte der molekularen Leitfähigkeit ergibt sich ein Gesetz von grosser Allgemeinheit, welches von F. Kohlrausch 1876 entdeckt<sup>2)</sup> worden ist und sich folgendermassen aussprechen lässt: Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyts in verdünnter wässriger Lösung ist die Summe zweier Konstanten, welche von der Beschaffenheit seiner beiden Ionen bestimmt werden. Es ist mit anderen Worten die molekulare Leitfähigkeit eine additive Eigenschaft in Bezug auf die Ionen des Elektrolyts.

Die Darlegung seiner Ergebnisse in dieser Beziehung giebt Kohlrausch später mit folgenden Worten<sup>3)</sup>:

„Anders aber gestaltet sich die Betrachtung, wenn man sich auf verdünnte Lösungen beschränkt. Für diesen Fall scheint ein einfacher Schluss nahezuliegen, der wesentlich zur Entwirrung der Erscheinungen beitragen muss, der aber meines Wissens bisher noch nirgends ausgesprochen worden ist: In verdünnter Lösung wird das elektrische Leitungsvermögen (ausser von der Anzahl der gelösten Moleküle) nur von den wandernden Bestandteilen, nicht aber von deren Verbindungen miteinander abhängen.

„Je mehr nämlich die Anzahl der Wasserteilchen diejenige des Elektrolyts überwiegt, desto mehr wird wesentlich nun die molekulare Reibung der Ionen an den Wasserteilchen, nicht aber ihre Reibung aneinander in Betracht kommen. Dann aber wird es, um ein Beispiel zu wählen, für das Chloratom gleichgültig sein, ob dasselbe aus KCl, NaCl,

<sup>1)</sup> Mém. Ac. Petersb. 26, No. 3. 1878.

<sup>2)</sup> Göttinger Nachrichten 1876, 213.

<sup>3)</sup> Wied. 6, 167. 1879.

HCl u. s. w. elektrolysiert wird. Es ist ja in allen Fällen dasselbe Chlor, nach Faraday verbunden mit derselben mitgeführten Elektrizitätsmenge, welches von der elektrischen Scheidungskraft durch das Wasser getrieben wird.

„Hiernach muss also jedem elektrochemischen Elemente — z. B. dem H, K, Ag,  $\text{NH}^4$ , Cl, J,  $\text{NO}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$  — in verdünnter wässriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommen, gleichgültig, aus welchem Elektrolyten dieser Bestandteil abgeschieden wird. Aus diesen Widerständen, welche für jedes Element ein für allemal bestimmbar sein müssen, wird sich das Leitungsvermögen jeder (verdünnten) Lösung berechnen lassen....“

„Stellen wir uns nun von einem Elektrolyt eine verdünnte Lösung von cylindrischer Gestalt vor, welche die Einheit des Querschnitts und der Länge besitzt. In dieser Volumeinheit sollen  $m$  elektrochemische Moleküle (chemische Äquivalente) des Elektrolyts gelöst sein. Nach der Richtung der Cylinderaxe wirke die elektromotorische Kraft (wegen der Längeneinheit können wir auch sagen das Potentialgefälle) eins. Durch diese Kraft mögen die Ionen fortgeschoben werden: das Kation mit der Geschwindigkeit  $U$ , das Anion mit der Geschwindigkeit  $V$  in entgegengesetzter Richtung.

„Es sei endlich  $\epsilon$  die Menge positiver oder negativer Elektrizität, welche, nach dem Faradayschen Gesetz für alle Elektrolyte identisch, mit jedem Teilmoleküle sich fortschiebt.

„Der Strom, welchen die elektromotorische Kraft eins im Cylinder von Länge und Querschnitt eins erzeugt, heisst das Leitvermögen des betreffenden Stoffes und werde mit  $k$  bezeichnet. Andererseits ist dieser Strom nach obigem gleich  $\epsilon (U + V) m$ , oder, wenn  $\epsilon U = u$ ,  $\epsilon V = v$  gesetzt wird,

$$k = (u + v) m.$$

„Der Faktor, mit welchem die Molekülzahl  $m$  zu multiplizieren ist, um das Leitvermögen einer (verdünnten) Lösung zu erhalten, nannten wir aber spezifisches molekulares Leitungsvermögen des gelösten Körpers. Behalten wir für diese Grösse unsere Bezeichnung  $\lambda$  bei, so haben wir also

$$u + v = \lambda. \quad (1)$$

„Die Teile  $u$  und  $v$ , in welche  $\lambda$  zerlegt ist, welche einzeln den beiden Ionen angehören, können wir kurz die Beweglichkeit, oder auch geradezu das molekulare Leitungsvermögen des Ions in wässriger Lösung nennen.“

Kohlrausch geht nach diesen Darlegungen dazu über, die Gültig-

keit seines Gesetzes an den aus seinen Beobachtungen abgeleiteten  $\lambda$ -Werten zu greifen, und berechnet mit Hilfe der im vorigen Kapitel mitgeteilten Beobachtungen von Hittorf die Wanderungsgeschwindigkeit der folgenden Ionen:

$K=48$ ,  $NH^+=47$ ,  $Na=31$ ,  $Li=21$ ,  $Ag=40$ ,  $H=278$ ,  $Cl=49$ ,  $Br=53$ ,  
 $J=53$ ,  $CN=50$ ,  $F=30$ ,  $NO^+=46$ ,  $ClO^+=40$ ,  $C^+H^+O^+=23$ .

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgender Vergleich

|             | K     |      | $NH^+$ |      | Na    |      | Li    |      | Ag <sup>+</sup> |      | H     |      |
|-------------|-------|------|--------|------|-------|------|-------|------|-----------------|------|-------|------|
|             | beob. | ber. | beob.  | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob.           | ber. | beob. | ber. |
| Cl          | 97    | 97   | 95     | 96   | 81    | 80   | 70    | 77   | —               | 89   | 323   | 327  |
| Br          | 104   | 101  | 103    | 100  | 81    | 84   | —     | 74   | —               | 93   | 311   | 331  |
| J           | 103   | 101  | 102    | 100  | 84    | 84   | 76    | 74   | —               | 93   | 328   | 331  |
| CN          | 101   | 98   | —      | 97   | —     | 81   | —     | 71   | —               | 90   | —     | 328  |
| F           | 78    | 78   | —      | 77   | —     | 61   | —     | 51   | —               | 70   | —     | 308  |
| $NO^+$      | 92    | 94   | 93     | 93   | 76    | 77   | —     | 67   | 84              | 86   | 334   | 324  |
| $ClO^+$     | 89    | 88   | —      | 87   | —     | 71   | —     | 61   | —               | 80   | —     | 318  |
| $C^+H^+O^+$ | 70    | 71   | —      | 54   | 55    | 54   | —     | 44   | —               | 63   | —     | 301  |

Wo Beobachtungen vorlagen, hat sie Kohlrausch in der obenstehenden Tabelle, welche auf einwertige Ionen beschränkt ist, eingetragen; man sieht, dass dieselben mit den berechneten Werten gut übereinstimmen. Unzweifelhafte Ausnahmen liegen bei diesen Salzen nicht vor, wohl aber bei den Säuren der letzten Kolumne. Von den vier unter beob. nicht ausgefüllten Stellen sind drei bekannt; die Leitfähigkeit der Cyanwasserstoff-, Fluorwasserstoff- und Essigsäure ist aber sehr gering und gleichzeitig so schnell mit der Verdünnung veränderlich, dass sich kein Wert für  $\lambda$  mit einiger Sicherheit berechnen liess. Hier liegen also jedenfalls Ausnahmen vor.

Ebenso zeigten sich Unregelmässigkeiten, als Kohlrausch zu den Verbindungen zweiwertiger Ionen überging; die Einzelheiten sollen hier nicht auseinandergesetzt werden. Die Ursache dieser Abweichungen liegt darin, dass eine Voraussetzung der Rechnung, nämlich genügende Verdünnung, nicht vollkommen genug erfüllt war. Die von Kohlrausch untersuchten und der Rechnung zu Grunde gelegten Verdünnungen gingen höchstens bis  $m=0.5$ , entsprachen also den halbnormalen Lösungen der Massanalyse. Zwischen dieser Verdünnung und der unbegrenzt grossen liegt aber, wie alsbald erkannt wurde, noch ein viel zu grosses Gebiet, als dass eine Extrapolation über dasselbe statthaft wäre.

In nächster Zeit wendete sich demgemäss die Forschung vorwiegend den sehr verdünnten wässrigen Lösungen zu. Um aber die hier beobachteten Ergebnisse angemessen beurteilen zu können, war eine

genauere Bekanntschaft mit den Leitfähigkeitsverhältnissen des Wassers selbst erforderlich, welche in diesem Falle erheblich in Frage kommt. Auch hier verdanken wir unsere Kenntnisse wesentlich den Arbeiten F. Kohlrauschs.

11. **Die Leitfähigkeit des Wassers.** Dass reines Wasser ein sehr schlechter Leiter des Stromes ist, wurde bereits früh erkannt; dabei zeigte sich sehr bald, dass die beobachteten Zahlen mehr einen Ausdruck für die grössere oder geringere Reinheit des untersuchten Wassers, als den Wert einer dem reinen Wasser zukommenden Eigenschaft darstellten. Vergleicht man die Leitfähigkeit des Wassers mit der eines gleichgestalteten Leiters aus Quecksilber, so erhält man folgende Werte, welche zur Vermeidung von Nullen alle mit  $10^{10}$  multipliziert sind<sup>1)</sup>.

|      |               |
|------|---------------|
| 80   | nach Pouillet |
| 70   | „ Becquerel   |
| 15   | „ Oberbeck    |
| 4.5  | „ Rosetti     |
| 2.16 | „ Quincke     |
| 1.33 | „ Magnus.     |

Da die Kenntnis der dem Wasser zukommenden Leitfähigkeit für die Beurteilung der Verhältnisse sehr verdünnter Lösungen von grösster Bedeutung ist, so hat F. Kohlrausch<sup>2)</sup> eine eingehende Untersuchung ausgeführt, bei welcher auf die Reindarstellung des Wassers ganz besonderes Gewicht gelegt wurde. Es wurde folgeweise über Kaliumpermanganat, Ätzkali und saurem Kaliumsulfat destilliert und in Silber kondensiert; sollte es untersucht werden, so wurde es noch einmal durch einen Platinkühler unmittelbar in das aus zwei konzentrischen Platinschalen bestehende Widerstandsgefäss destilliert, so dass es nur mit Platin in Berührung kam. Das reinste so erhaltene Wasser besass eine Leitfähigkeit von  $0.71 \times 10^{-10}$  bei 21°. Eine Säule dieses Wassers von 0.1 cm Länge würde, wie Kohlrausch bemerkt, einen etwas grösseren Widerstand bieten, als eine Kupferdrahtleitung von gleichem Querschnitt, welche von der Erde nach dem Monde und zurückgeführt wäre.

Später<sup>3)</sup> gelang es Kohlrausch, durch Destillieren im Vakuum noch reineres Wasser herzustellen, dessen Leitfähigkeit  $0.25 \times 10^{-10}$  bei 18° betrug. Auch diesen Wert glaubt er nur als eine obere Grenze ansehen zu dürfen.

<sup>1)</sup> Ich entnehme die Zusammenstellung Kohlrausch, Pogg. Erg. 8, 1, 1878.

<sup>2)</sup> Pogg. Erg. 8, 1, 1878.

<sup>3)</sup> Wied. 24, 48. 1875.

Regenwasser, frisch aufgefangen, zeigt etwa 18, Schneewasser ging bis zu 4 herunter. Mit der Zeit nahm die Leitfähigkeit des reinen Wassers zu. Beim Aufbewahren in Glasgefäßen rührt dies wesentlich von der Auflösung der Glassubstanz her, doch werden Gefäße aus gutem Glase nach langem Gebrauch ziemlich unangreifbar durch Wasser. Doch auch wenn das Wasser in Platin stehen blieb, wobei die Berührung mit der Zimmerluft nicht ausgeschlossen war, erhöhte sich die Leitfähigkeit. Sehr stark in diesem Sinne wirkt Tabakrauch.

Daraus ergibt sich, dass das für die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen oder sehr schlechter Elektrolyte zu verwendende Wasser möglichst sorgfältig destilliert sein muss. Doch ist die Anwendung von Platinkühlern nicht nötig, wenn auch Glaskühler unbedingt zu verwerfen sind; die gewöhnlich in Gebrauch stehenden Kühler aus Zinn gestatten gleichfalls sehr reines Wasser zu erhalten. Im allgemeinen ist es ganz wohl möglich, Wasser zu erhalten, dessen Leitfähigkeit  $2 \times 10^{-10}$  nicht überschreitet. Als Ausgangsmaterial soll man ein von Ammoniakverbindungen möglichst freies Wasser benutzen, da diese nur schwierig beim Destillieren fortzuschaffen sind.

Eine sehr auffallende Erscheinung ist zuerst von Arrhenius erwähnt worden<sup>1)</sup>: es giebt recht reine Arten destillierten Wassers, welche beim Stehen ihre Leitfähigkeit vermindern. Die Erscheinung ist von E. Pfeiffer<sup>2)</sup> einer sehr umständlichen Untersuchung unterzogen worden, ohne dass es ihm gelang, ihre Ursache zu erkennen. Diese ist wesentlich in dem Kohlensäuregehalt zu suchen, welchen das ohne besondere Massnahme destillierte Wasser stets enthält. Ich hatte auf diesen Umstand schon 1877 hingewiesen<sup>3)</sup>; neuerdings hat F. Kohlrausch<sup>4)</sup> das Gleiche gethan und angegeben, dass man mittels Durchleitens von reiner Luft Wasser von der Leitfähigkeit 7 auf 1.7, ja 0.95 bringen kann.

Gleichfalls ein gutes Mittel, sehr reines Wasser für Leitfähigkeitsbestimmungen zu erlangen, ist das teilweise Gefrierenlassen des gereinigten Wassers<sup>5)</sup>, wobei die noch vorhandenen Spuren von Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben und mit dieser fortgeschüttet werden.

Bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit gelöster Stoffe

---

<sup>1)</sup> Bijh. Svensk. Ak. 8, No. 13. S. 22. 1884.

<sup>2)</sup> Wied. 37, 539. 1889.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 74. 1887.

<sup>4)</sup> Wied. 44, 583, Anm. 1891.

<sup>5)</sup> Nernst, Ztschr. f. ph. Ch. 8, 120. 1891.

muss die dem Wasser zukommende Leitfähigkeit in Abzug gebracht werden, wie das zuerst von Arrhenius<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden ist. Derselbe hat die Berechtigung dieses Verfahrens dadurch erwiesen, dass er in Wasser von verschiedener Leitfähigkeit ein und dasselbe Salz zu gleichem sehr geringem Gehalt löste und die Leitfähigkeit der Lösungen bestimmte; diese ergab sich verschieden, die nach Abzug der eigenen Leitfähigkeit des Wassers erhaltenen korrigierten Werte ergaben sich dagegen übereinstimmend. Dasselbe wurde später von Kohlrausch<sup>2)</sup> bestätigt.

Während diese Korrektur bei Neutralsalzen vollkommen richtige Resultate giebt, machen sich bei sauren und basischen Flüssigkeiten auffallende Abweichungen geltend, welche von Arrhenius schon bemerkt, von Kohlrausch<sup>3)</sup> und mir<sup>4)</sup> gleichfalls beobachtet wurden. Sie zeigen sich darin, dass die molekulare Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung sich nicht einem maximalen Grenzwert nähert, sondern nach Erreichung eines höchsten Wertes wieder abnimmt. Die Erscheinung ist ausschliesslich auf saure und alkalische Flüssigkeiten beschränkt, und dadurch wird ihre Deutung nahegelegt: es ist eine Neutralisationserscheinung, denn durch die Neutralisation fällt die Leitfähigkeit der starken Säuren und Basen, bei ersteren auf weniger als ein Drittel, bei den anderen auf weniger als die Hälfte. Bei schwächeren Säuren und Basen, deren molekulare Leitfähigkeit noch einigermassen vom Grenzwert entfernt ist, tritt diese schliessliche Abnahme der Werte viel schwächer und erst bei viel grösseren Verdünnungen ein.

Fragt man nach einem Stoff, welcher sowohl mit Säuren und Basen Verbindungen geben kann, welche weniger gut leiten, als diese, so findet sich ein solcher im Ammoniumkarbonat, welches, wenn ursprünglich vorhanden, als leicht flüchtiges Salz beim Destillieren mit den Wasserdämpfen übergeht. In der That lassen sich die fraglichen Erscheinungen in beliebiger Übertreibung schon bei geringeren Verdünnungen beobachten, wenn man das Wasser absichtlich mit Spuren von Ammoniumkarbonat verunreinigt<sup>5)</sup>. Mit starken Säuren bildet es das entsprechende Ammoniumsalz, welches etwa dreimal schlechter leitet, als jene, und freie Kohlensäure, deren molekulare Leitfähigkeit sehr gering ist. Mit starken Basen entstehen die zweimal schlechter leitenden Kar-

---

<sup>1)</sup> Bijh. Svensk. Ak. 13, 24. 1884.

<sup>2)</sup> Wied. 26, 191. 1885.

<sup>3)</sup> Wied. 26, 201. 1885.

<sup>4)</sup> Journ. f. pr. Ch. 30, 231. 1884.

<sup>5)</sup> Ostwald, Journ. f. pr. Ch. 31, 440. 1885.

bonate und freies Ammoniak von gleichfalls geringer Leitfähigkeit. In diesen Fällen ist es daher nicht gestattet, die Leitfähigkeit des Wassers von der des gelösten Stoffes in Abzug zu bringen; vielmehr hat man, da über die Prinzipien, nach welchen eine Korrektur anzubringen wäre, bei der Unsicherheit über die Menge und Natur derartiger Verunreinigungen nichts von vornherein festzustellen ist, am besten jede Korrektur zu unterlassen und muss sich bestreben, durch Herstellung möglichst reinen Wassers sie so klein als möglich zu machen.

**12. Sehr verdünnte Lösungen.** Im Jahre 1885 teilte F. Kohlrausch<sup>1)</sup> die Ergebnisse einer sehr eingehenden Untersuchung an Lösungen mit, deren Verdünnung bis 100 000 Liter auf ein Gramm-Molekulargewicht ging, d. h. bis auf Lösungen, welche weniger Substanz enthielten, als das gewöhnlich in den Laboratorien benutzte destillierte Wasser.

Die Beobachtungen wurden mit dem Induktionsapparat und Telephon ausgeführt; als Widerstandgefäß wurde ein Becherglas benutzt, in dessen Hartgummideckel zwei parallelstehende Platinelektroden mittels starker metallener Träger befestigt waren, Fig. 46, S. 632.

Es ergab sich die Existenz eines Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit mit grosser Sicherheit, indem in mehreren Fällen Werte erreicht wurden, welche bei weiterer Verdünnung nicht mehr wuchsen. Diese für 18° geltenden Grenzwerte sind:

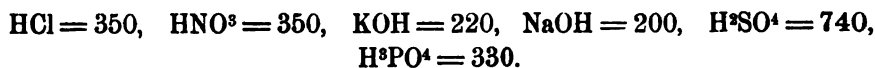
$KJ = 122$ ,  $KCl = 122$ ,  $NH^4Cl = 122$ ,  $KNO^3 = 121$ ,  $KClO^3 = 115$ ,  
 $AgNO^3 = 109$ ,  $NaCl = 103$ ,  $NaNO^3 = 98$ ,  $LiCl = 96$ ,  $KC^2H^3O^2 = 94$ ,  
 $K^2SO^4 = 256$ ,  $BaCl^2 = 230$ ,  $Ba(NO^3)^2 = 224$ ,  $CuSO^4 = 220$ ,  $MgSO^4 = 216$ ,  
 $ZnSO^4 = 216$ ,  $Na^2SO^4 = 212$ ,  $ZnCl^2 = 208$ ,  $LiSO^4 = 194$ .

Bei wachsender Konzentration nehmen die Werte ab, und zwar bilden die Sulfate von Magnesium, Zink, Kupfer eine erste Gruppe mit stärkster Abnahme; die Salze, welche ein zweiwertiges Ion neben zwei einwertigen enthalten, den Typen  $K^2SO^4$  und  $BaCl^2$  entsprechend, bilden eine zweite Gruppe mit geringerer Abnahme, und die Salze aus einwertigen Ionen zeigen die kleinste. Der Gehalt des festen Salzes an Krystallwasser hat auf diesen Gang keinen Einfluss.

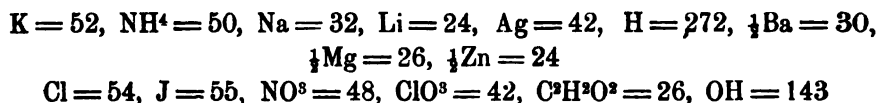
Bei Stoffen von saurer oder alkalischer Reaktion zeigen sich die eben erwähnten Einflüsse der Verunreinigungen des destillierten Wassers, so dass konstante Grenzwerte nicht festgestellt werden konnten. Nach der Analogie ist indessen auf solche auch in diesen Fällen zu

<sup>1)</sup> Wied. 26, 161. 1885.

schliessen. Extrapoliert man auf den wahrscheinlichsten Wert, so erhält man, wiederum für 18°, die Grenzwerte:



Das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen bestätigt sich an den Werten für sehr grosse Verdünnungen noch weit besser, als an den früheren Zahlen. Die nachstehende Tabelle zeigt das Mass der Übereinstimmung. Sie gilt für 18°, und es sind folgende Wanderungsgeschwindigkeiten angenommen:



|                                                | Mol. Leitvermögen |      | Überführung des Anions |      |
|------------------------------------------------|-------------------|------|------------------------|------|
|                                                | beob.             | ber. | beob.                  | ber. |
| KCl                                            | 105               | 106  | 0.51                   | 0.51 |
| NH <sup>4</sup> Cl                             | 104               | 104  | 0.51                   | 0.52 |
| NaCl                                           | 87                | 86   | 0.63                   | 0.63 |
| LiCl                                           | 78                | 78   | 0.70                   | 0.69 |
| HCl                                            | 324               | 326  | 0.19                   | 0.17 |
| KJ                                             | 107               | 107  | 0.50                   | 0.51 |
| NaJ                                            | —                 | 87   | 0.61                   | 0.63 |
| LiJ                                            | —                 | 79   | 0.70                   | 0.70 |
| KNO <sup>3</sup>                               | 98                | 100  | 0.50                   | 0.48 |
| NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup>                | 99                | 98   | —                      | 0.50 |
| NaNO <sup>3</sup>                              | 82                | 80   | 0.61                   | 0.60 |
| AgNO <sup>3</sup>                              | 89                | 90   | 0.53                   | 0.53 |
| HNO <sup>3</sup>                               | 323               | 320  | (0.14)                 | 0.15 |
| KClO <sup>3</sup>                              | 93                | 94   | 0.46                   | 0.45 |
| KC <sup>2</sup> O <sup>3</sup> H <sup>3</sup>  | 83                | 78   | 0.33                   | 0.33 |
| NaC <sup>2</sup> O <sup>3</sup> H <sup>3</sup> | —                 | 58   | 0.44                   | 0.45 |
| AgC <sup>2</sup> O <sup>3</sup> H <sup>3</sup> | —                 | 68   | 0.37                   | 0.37 |
| $\frac{1}{2}\text{BaCl}^2$                     | 86                | 84   | 0.62                   | 0.64 |
| $\frac{1}{2}\text{AgCl}^2$                     | 80                | 80   | 0.68                   | 0.67 |
| $\frac{1}{2}\text{ZnCl}^2$                     | 77                | 78   | 0.70                   | 0.69 |
| $\frac{1}{2}\text{ZnJ}^2$                      | —                 | 79   | 0.68                   | 0.70 |
| $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}^3)^2$          | 76                | 78   | 0.61                   | 0.62 |
| KOH                                            | 199               | 195  | 0.74                   | 0.73 |
| NaOH                                           | 160               | 175  | 0.84                   | 0.82 |
| LiOH                                           | —                 | —    | 0.85                   | 0.85 |

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zeigen dieselbe Beziehung, wie die Leitfähigkeit selbst: sie nähern sich bei steigender Verdünnung einem Grenzwert, welcher für verschiedene Stoffe zwar von gleicher



Grössenordnung, aber nicht gleich ist. Bei Neutralsalzen sind die Grenzen sehr eng, 0.0216 bis 0.0242; die alkalisch reagierenden Carbonate  $K^+CO_3^-$  und  $Na^+CO_3^-$  haben etwas grössere Werte, 0.0249 und 0.0265, während Kali 0.0194, Salz- und Salpetersäure 0.0159 und 0.0162 haben. Diese Zahlen gelten alle für Verdünnungen von 100 Litern auf das Äquivalent ab. Schwefelsäure hat bei dieser Verdünnung 0.0125, bei 1000 Litern steigt aber der Wert auf 0.0159 und nähert sich somit dem der einbasischen Säuren.

Geht man von den grossen Verdünnungen zu geringeren über, so wird der Temperaturkoeffizient regelmässig kleiner.

13. Untersuchungen von S. Arrhenius. Nach den bahnbrechenden Arbeiten Kohlrauschs begann von mehreren Seiten eine lebhaftere Thätigkeit in der Untersuchung der Leitfähigkeitsverhältnisse vom Elektrolyten, welche sehr bald Kohlrauschs Voraussicht bestätigten, dass in ihnen sich ein ausgiebiges Mittel zur Aufklärung des Zustandes gelöster Stoffe bieten würde. Von diesen Untersuchungen sind die wichtigsten die von Arrhenius im Jahre 1882 begonnenen und im Jahre 1884 veröffentlichten<sup>1)</sup>. Dieselben bezogen sich zunächst auf die Leitfähigkeit sehr verdünnter Lösungen verschiedener Salze und führten in stetiger Entwicklung zu einer in höchstem Masse folgenreichen Theorie der elektrolytischen Lösungen, von welcher einzelne Anwendungen bereits in früheren Kapiteln (vgl. insbesondere I, 779 u. ff.) gemacht worden sind.

Von der Vorstellung ausgehend, dass die Leitfähigkeit einer elektrolytischen Lösung bei sehr grosser Verdünnung zunächst der Anzahl der elektrolytischen Molekeln proportional (oder dass die molekulare Leitfähigkeit konstant) sein müsse, konstatierte er, dass thatsächlich für sehr viele Stoffe, insbesondere für Neutralsalze diese Beziehung bei grossen Verdünnungen zutrifft. Bei konzentrierteren Lösungen machen sich dagegen Abweichungen geltend, welche stets in dem Sinne liegen, dass die molekulare Leitfähigkeit um so kleiner wird, je konzentrierter die Lösungen sind. Da dieses Kleinwerden zuweilen sehr beträchtlich ist und sich im höchsten Masse von der Natur der Stoffe abhängig zeigt, kann es nicht etwaigen Bewegungshindernissen zugeschrieben werden, welche sich in den konzentrierten Lösungen stärker bethätigen, als in den verdünnten, und Arrhenius stellte daher für die Ursache dieser Abweichungen die Annahme auf, dass im allgemeinen nicht alle Molekeln eines Elektrolyts an der Leitung teilnehmen,

<sup>1)</sup> Bijhang till K. Svensk. Vet.-Ak. Hand. 8, Nr. 13 und 14.

sondern dass nur ein Teil derselben „aktiv“ sei, während der andere sich „inaktiv“ verhalte. Der aktive Teil ist um so grösser, je grösser die Verdünnung ist; bei unbegrenzter Verdünnung ist jeder Elektrolyt vollkommen aktiv.

Diese Unterscheidung von aktiven und inaktiven Molekeln des Elektrolytes ist der wesentlichste Punkt in der Entwicklung der Ideen von Arrhenius. Zunächst gewähren diese Ausdrücke allerdings nur eine Beschreibung der vorliegenden Erscheinungen, solange man sich ausschliesslich im Gebiet der Leitfähigkeiten bewegt. Arrhenius zeigte aber weiter, dass dieselbe Eigenschaft, welche in diesem Sinne das Mass der Leitfähigkeit bestimmt, auch die Fähigkeit des betreffenden Stoffes, chemische Reaktionen auszuüben, misst, und später hat sich ergeben, dass auch noch das grosse Gebiet der Abweichungen der Elektrolyte von den einfachen Gesetzen der Lösung durch dieselbe Grösse geregelt wird.

Zunächst entstand allerdings die Frage: Wodurch unterscheiden sich die aktiven Molekeln von den inaktiven? Die ersten Hypothesen, welche Arrhenius hierüber versuchte, waren nicht sehr befriedigend. Er wies darauf hin, dass bei der wässerigen Lösung des Ammoniaks, welche gemäss ihrer geringen Leitfähigkeit relativ wenig aktive Molekeln neben vielen inaktiven enthalten muss, letztere wahrscheinlich die Molekeln  $\text{NH}^3$  seien, während erstere von den Molekeln  $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}^3 + \text{H}_2\text{O}$  gebildet werden. Dass mit steigender Wassermenge der Anteil an Ammoniumhydroxyd zunehmen muss, erschien einleuchtend. In anderen Fällen versagte aber eine derartige Erklärung; in der Lösung der Essigsäure, welche sich bezüglich ihrer Leitfähigkeit dem Ammoniak sehr ähnlich verhält, kann man sicher nicht die inaktiven Molekeln als aus Anhydrid bestehend ansehen. Hier half sich Arrhenius mit der Annahme, dass die meisten Molekeln der Essigsäure polymer und deshalb inaktiv seien; durch die Verdünnung zerfallen die polymeren Molekeln in einfache, aktive. Doch auch diese Annahme war nicht zu allgemein durchführbar. Es bestand also hier in der Theorie von Arrhenius eine thatsächliche Lücke, und dieser Umstand erklärt wenigstens zum Teil den vielfachen Widerspruch, welchen sie in ihrer ersten Gestalt erfuhr.

**14. Chemische Beziehungen.** Unabhängig von diesen Ideen über die mögliche Ursache der Aktivität der elektrolytischen Molekeln war indessen die von Arrhenius ausgesprochene und in weitestem Masse durchgeführte Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Reaktionsfähigkeit der Stoffe. Arrhenius war zu ihr

auf Grund ziemlich hypothetischer Vorstellungen über den Zustand der elektrolytischen Molekeln gelangt, die ihm unter Anwendung des Gesetzes von der „Erhaltung der Elektrizitätsmenge“ zunächst gestattet hatten, die Faradayschen Gesetze abzuleiten, und von ihm ferner zu einer Theorie der chemischen Verwandtschaft benutzt wurden, welche sich mit den damals bekannten Thatsachen in guter Übereinstimmung erwies<sup>1)</sup>).

In diesem Falle war, wie bei manchen anderen wichtigen Entdeckungen, das experimentelle Material, auf welches Arrhenius seinen Schluss von der Beziehung zwischen Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit gründete, ein sehr beschränktes; ich setze nachstehend seine entsprechende Tabelle<sup>2)</sup> her.

Tabelle der Aviditätsgrößen der Säuren:

|                                              | Ostwald   | Thomsen | berechnet   |
|----------------------------------------------|-----------|---------|-------------|
| HNO <sup>3</sup>                             | 100       | 100     | 100         |
| HCl                                          | 98        | 100     | 92          |
| HBr                                          | —         | 89      | 86          |
| HJ                                           | —         | 79      | 92          |
| H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>               | 50 bis 90 | 49      | 47.6 bis 85 |
| H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>               | —         | 13      | 21.7        |
| C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> | 1.23      | 3       | 8.2         |

Unter berechnet stehen die von Arrhenius aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Werte, unter Ostwald und Thomsen die von diesen Autoren auf chemischem Wege gefundenen Zahlen für die Reaktionsfähigkeit.

Es gehörte in der That einiger Mut dazu, auf ein derartiges Material hin die Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit zu behaupten, doch hat sich unmittelbar darauf jener Schluss vollkommen bewährt.

Mit der Bestimmung von Masszahlen für die chemische Affinität seit Jahren beschäftigt, hatte ich gefunden, dass die verschiedenartigsten unter dem Einfluss der Säuren verlaufenden Reaktionen, insbesondere die Katalyse des Methylacetats und die Inversion des Rohrzuckers stets durch dieselben, von der Natur der Säuren abhängigen Koeffizienten geregelt werden. Angesichts der Arbeit von Arrhenius entstand die Frage, ob etwa diese Koeffizienten der Leitfähigkeit proportional sind.

<sup>1)</sup> Arrhenius betont (a. a. O. S. 87, Anm.), dass ihm die Guldberg-Waagesche Theorie der chemischen Verwandtschaft, mit welcher seine Theorie in den Hauptpunkten übereinstimmte, zur Zeit, als er diese ausarbeitete, unbekannt war.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 78.

Das Ergebnis der unmittelbar darauf angestellten Versuche<sup>1)</sup> fiel bejahend aus. Damit war, zunächst für mich, jeder Zweifel an der Fruchtbarkeit der von Arrhenius dargelegten Anschauungen beseitigt<sup>2)</sup>. Nachstehend gebe ich meine damalige Mitteilung wieder.

„Meine Versuche habe ich an normalen Säurelösungen nach der vorzüglichen Methode von Kohlrausch<sup>3)</sup> mit den Wechselströmen eines kleinen Induktoriums und dem Telephon ausgeführt. Da es sich um vergleichende Messungen handelte, benutzte ich als konstanten Vergleichswiderstand in dem einen Zweige der Wheatstone-Kirchhoffschen Anordnung ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Widerstandsgefäß von gleicher Grösse wie das, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten aufnahm; dadurch wurde gleichzeitig der Einfluss der Temperatur auf Fehler zweiter Ordnung herabgemindert. Die Bestimmungen sind im übrigen nur vorläufige, die ich durch genauere zu ersetzen beabsichtige, sowie ich in den Besitz der erforderlichen feineren Messinstrumente gelangt sein werde, sie können Fehler von 3—5 Proz. ihres Wertes enthalten. Immerhin ist diese Genauigkeit bei weitem ausreichend, um die fragliche Beziehung über jeden Zweifel zu erheben.

„In der nachfolgenden Tabelle habe ich das Leitungsvermögen der angegebenen Säuren unter I verzeichnet, indem das der Salzsäure = 100 gesetzt wurde. Unter II sind die Geschwindigkeitsgrößen verzeichnet, welche ich bei der Katalyse des Methylacetats durch dieselben Säuren erhalten habe, unter III die entsprechenden Werte für die Inversion des Rohrzuckers. Eine Übereinstimmung, wie sie die drei Reihen bieten, habe ich selbst nicht erwartet; dieselbe ist wohl geeignet, jeden Zweifel an der Bedeutung der Affinitätsgrößen zu heben.

|                                                                         | I.    | II.  | III. |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|
| 1. Salzsäure, HCl                                                       | 100   | 100  | 100  |
| 2. Bromwasserstoff, HBr                                                 | 101.0 | 98   | 111  |
| 3. Salpetersäure, HNO <sup>3</sup>                                      | 99.6  | 92   | 100  |
| 4. Äthylsulfonsäure, C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> .SO <sup>3</sup> OH  | 79.9  | 98   | 91   |
| 5. Isäthionsäure, C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> OH.SO <sup>3</sup> OH   | 77.8  | 98   | 92   |
| 6. Benzolsulfonsäure, C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> .SO <sup>3</sup> OH | 74.8  | 99   | 104  |
| 7. Schwefelsäure, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>                        | 65.1  | 73.9 | 73.2 |

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. 30, 93. 1884.

<sup>2)</sup> Ich habe damals, unmittelbar nach der Kenntnisnahme von Arrhenius' beiden Abhandlungen erklärt, dass sie „zu dem Bedeutendsten gehören, was auf dem Gebiete der Verwandtschaftslehre publiziert worden ist“, und habe in der Folge keinen Anlass gefunden, diesen Ausspruch zurückzunehmen oder zu ändern.

<sup>3)</sup> Wied. 11, 653 (1880).

|                                                                           |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 8. Ameisensäure, $\text{HCOOH}$                                           | 1.68  | 1.81  | 1.53  |
| 9. Essigsäure, $\text{CH}^3.\text{COOH}$                                  | 0.424 | 0.345 | 0.400 |
| 10. Monochloressigsäure, $\text{CH}^3\text{Cl}.\text{COOH}$               | 4.90  | 4.30  | 4.84  |
| 11. Dichloressigsäure, $\text{CHCl}^2.\text{COOH}$                        | 25.8  | 23.0  | 27.1  |
| 12. Trichloressigsäure, $\text{CCl}^3.\text{COOH}$                        | 62.8  | 68.2  | 75.4  |
| 13. Glykolsäure, $\text{CH}^2\text{OH}.\text{COOH}$                       | 1.84  | —     | 1.31  |
| 14. Methylglykolsäure, $\text{CH}^3.\text{OCH}^2.\text{COOH}$             | 1.76  | —     | 1.82  |
| 15. Äthylglykolsäure, $\text{CH}^3.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{COOH}$     | 1.80  | —     | 1.37  |
| 16. Diglykolsäure, $\text{O}(\text{CH}^2.\text{COOH})^2$                  | 2.58  | —     | 2.67  |
| 17. Propionsäure, $\text{C}^2\text{H}^5.\text{COOH}$                      | 0.325 | 0.304 | —     |
| 18. Milchsäure, $\text{C}^2\text{H}^4\text{OH}.\text{COOH}$               | 1.04  | 0.90  | 1.07  |
| 19. $\beta$ -Oxypropionsäure, $\text{C}^2\text{H}^4\text{OH}.\text{COOH}$ | 0.606 | —     | 0.80  |
| 20. Glycerinsäure, $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^2.\text{COOH}$        | 1.57  | —     | 1.72  |
| 21. Brenztraubensäure, $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}.\text{COOH}$         | 5.60  | 6.70  | 6.49  |
| 22. Buttersäure, $\text{C}^4\text{H}^7.\text{COOH}$                       | 0.316 | 0.300 | —     |
| 23. Isobuttersäure, $\text{C}^4\text{H}^7.\text{COOH}$                    | 0.311 | 0.268 | 0.335 |
| 24. Oxyisobuttersäure, $\text{C}^4\text{H}^6\text{OH}.\text{COOH}$        | 1.24  | 0.92  | 1.06  |
| 25. Oxalsäure, $(\text{COOH})^2$                                          | 19.7  | 17.6  | 18.6  |
| 26. Malonsäure, $\text{CH}^2(\text{COOH})^2$                              | 3.10  | 2.87  | 3.08  |
| 27. Bernsteinsäure, $\text{C}^2\text{H}^4(\text{COOH})^2$                 | 0.581 | 0.50  | 0.55  |
| 28. Äpfelsäure, $\text{C}^4\text{H}^6\text{OH}(\text{COOH})^2$            | 1.34  | 1.18  | 1.27  |
| 29. Weinsäure, $\text{C}^2\text{H}^2(\text{OH})^2(\text{COOH})^2$         | 2.28  | 2.30  | —     |
| 30. Traubensäure, $\text{C}^2\text{H}^2(\text{OH})^2(\text{COOH})^2$      | 2.63  | 2.30  | —     |
| 31. Brenzweinsäure, $\text{C}^3\text{H}^4(\text{COOH})^2$                 | 1.08  | —     | 1.07  |
| 32. Citronensäure, $\text{C}^3\text{H}^4(\text{OH}).(\text{COOH})^2$      | 1.66  | 1.63  | 1.73  |
| 33. Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})^3$                               | 7.27  | —     | 6.21  |
| 34. Arsensäure, $\text{AsO}(\text{OH})^3$                                 | 5.88  | —     | 4.81  |

„Bedenkt man, dass weder die Temperatur, noch die Verdünnung bei den drei verglichenen Versuchsreihen dieselbe war, so darf man die Übereinstimmung der drei Reihen, deren Unterschiede im übrigen ganz gesetzmässig verlaufen, wohl befriedigend nennen.“

15. **Der Einfluss der Verdünnung.** Durch die Entdeckung der Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit war die Bestimmung der ersteren für die Chemie von ganz unerwartetem Interesse geworden, indem alle Gesetzmässigkeiten, welche auf dem Gebiet der ersteren vorhanden sind, unmittelbar auf das der anderen sich übertragen lassen; die nächste Aufgabe war daher, die Gesetze der Leitfähigkeit aufzusuchen, und zwar zunächst für die Säuren, für welche die Affinitätsverhältnisse am besten bekannt waren. Gleichzeitig sind die Säuren diejenigen Stoffe, welche sich am weitesten von dem Gesetz von Kohlrausch entfernen, und eine allgemeine Aufklärung ihres Verhaltens musste auch in jene Frage Licht bringen.

Die erste Erscheinung, welche der Aufklärung bedurfte, war der Einfluss der Verdünnung auf die molekulare Leitfähigkeit. Schon Kohlrausch

hatte bemerkt, dass dieselbe mit steigender Verdünnung im allgemeinen zunimmt, und ebenso, dass im Falle gutleitender Säuren die Zunahme eine geringe, im Falle schlechtleitender aber eine sehr erhebliche ist; im letzteren Falle wächst die molekulare Leitfähigkeit annähernd wie die Quadratwurzel aus der Verdünnung, d. h. eine vierfache Verdünnung verdoppelt die molekulare Leitfähigkeit. Ein erster Versuch<sup>1)</sup>, welchen ich zur Aufklärung dieser Verhältnisse unternahm, ergab folgendes: „Die schwachen Säuren zeigen sämtlich ein sehr rasches Anwachsen des Leitungsvermögens mit steigender Verdünnung, und zwar machen alle einbasischen Säuren den Eindruck, als konvergieren sie gegen denselben Grenzwert, welchen die starken Säuren zeigen. Mit steigender Verdünnung gleichen sich also die Unterschiede des Leitungsvermögens äquivalenter Lösungen der verschiedenen Säuren zunehmend aus, um voraussichtlich bei unbegrenzter Verdünnung vollständig zu verschwinden.“

Das Gesetz, nach welchem diese Zunahme erfolgt, schien ein gemeinsames zu sein: „Leitet eine Säure bei irgend einer Konzentration besser oder schlechter als eine andere von äquivalentem Gehalt, so thut sie es auch bei allen anderen Konzentrationen.“

Endlich ergab sich, dass es ein absolutes Maximum für die molekulare Leitfähigkeit der Säuren giebt. Während bei schwächeren Säuren der Eintritt von Sauerstoff die molekulare Leitfähigkeit erhöht, zeigt sich die Chlorsäure und Überchlorsäure nicht besser leitend, als die Salzsäure. „Desgleichen habe ich auf anderem Wege vergeblich versucht, eine Säure zu gewinnen, welche stärker ist als Salzsäure, indem ich zwei Sulfoxyle  $\text{SO}^2\text{OH}$  in möglichst nahe Verbindung zu bringen suchte. Nach früheren Beobachtungen hat die Nähe zweier Karboxyle, oder eines Hydroxyls und eines Karboxyls, stets eine namhafte Steigerung der Affinität (und demgemäss der Leitfähigkeit) zur Folge; ich erwartete demgemäss, dass die Methylendisulfonsäure  $\text{CH}_2(\text{SO}^2\text{OH})_2$  erheblich stärker sich erweisen würde, als die einbasischen Sulfonsäuren, welche der Salzsäure nahe stehen. Doch fand sich auch die Methylendisulfonsäure von der Salzsäure nicht verschieden, so dass es den Eindruck macht, als sei mit der Affinität (und Leitfähigkeit) der Salzsäure das überhaupt mögliche Maximum der Affinität der Säuren erreicht.“

Alle diese Verhältnisse entsprechen vollkommen denen, welche Arrhenius aus seinen Anschauungen abgeleitet hatte; in der That hat er ausdrücklich ausgesprochen, dass die Affinität aller Säuren bei unbe-

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. 30, 225. 1884.

grenzter Verdünnung gleich wird, indem alle Molekeln derselben aktiv geworden sind, und für die Wirksamkeit nicht die chemische Natur derselben, sondern in erster Linie der verhältnismässige Anteil an aktiven Molekeln massgebend ist.

Eine weitere Beobachtung in derselben Arbeit<sup>1)</sup> hat sich gleichfalls in der Folge von Belang erwiesen. Die zweibasischen Säuren ergaben, wenn sie in äquivalenten Mengen genommen wurden, einen Grenzwert, welcher sichtlich die Hälfte des bei einbasischen Säuren beobachteten war, und ebenso die dreibasischen Säuren ein Drittel. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit ist somit für die (schwächeren) mehrbasischen Säuren annähernd derselbe, wie für die einbasischen. Daraus folgt, dass die Ionen der zweibasischen Säuren  $H^2R''$  nicht  $2H$  und  $R''$ , sondern  $H'$  und  $HR'$ , und die der dreibasischen  $H'$  und  $H^2R'$ . Die weitere Begründung und die notwendige genauere Bestimmung dieses Ergebnisses kommen weiter unten zur Sprache<sup>2)</sup>.

**16. Das Verdünnungsgesetz.** Das eben erwähnte Ergebnis, dass der Verlauf der molekularen Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung bei verschiedenen Säuren eine bestimmte Analogie zeigt, liess sich bei fernerer Untersuchungen<sup>3)</sup> alsbald schärfer dahin fassen, dass alle einbasischen Säuren bei steigender Verdünnung dieselbe Reihe von Werten durchlaufen, derart, dass die Verhältnisse der Verdünnungen, bei welchen die molekularen Leitfähigkeiten zweier Säuren gleich sind, von der Verdünnung selbst unabhängig sind. Hat mit anderen Worten die Säure A bei der Verdünnung  $v_a$  die gleiche Leitfähigkeit, wie die Säure B bei der Verdünnung  $v_b$ , so haben sie auch gleiche Leitfähigkeit bei den Verdünnungen  $mv_a$  und  $mv_b$ , wo  $m$  eine beliebige Zahl ist.

Um diese fundamentale Thatsache anschaulich zu machen, sind in der nachstehenden Tabelle die molekularen Leitfähigkeiten einer Anzahl Säuren (in einer willkürlichen Einheit) so zusammengestellt, dass die übereinstimmenden Werte in eine Horizontale fallen. Von jedem Werte ist der Verdünnungsexponent  $p$  notiert, welcher durch die Beziehung  $v = 2^p$  definiert ist; die Verdünnungen nehmen wie die Potenzen von zwei zu, und jede steht somit zu der folgenden in dem gleichen Verhältnis 1:2.

<sup>1)</sup> Ostwald, Journ. f. pr. Ch. 30, 233. 1884.

<sup>2)</sup> Hier und in der Folge sind positive oder Kationen durch beigefügte Punkte, Anionen durch Striche bezeichnet, und zwar giebt die Zahl der Punkte oder Striche die Valenz der Ionen an.

<sup>3)</sup> Ostwald, Journ. f. pr. Ch. 31, 433. 1885.

| Butter-<br>säure | Essigsäure | Ameisen-<br>säure | Monochlor-<br>essigsäure | Dichlor-<br>essigsäure | Unterphos-<br>phorige<br>Säure | Jodsäure | Chlor-<br>säure |
|------------------|------------|-------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------------|----------|-----------------|
| 1 0.897          | 1 0.520    |                   |                          |                        |                                |          |                 |
| 2 0.604          | 2 0.755    |                   |                          |                        |                                |          |                 |
| 3 0.876          | 3 1.08     |                   |                          |                        |                                |          |                 |
| 4 1.28           | 4 1.51     |                   |                          |                        |                                |          |                 |
| 5 1.81           | 5 2.12     | 1 1.76            |                          |                        |                                |          |                 |
| 6 2.56           | 6 2.94     | 2 2.47            |                          |                        |                                |          |                 |
| 7 3.59           | 7 4.08     | 3 3.43            |                          |                        |                                |          |                 |
| 8 5.03           | 8 5.64     | 4 4.80            | 1 4.99                   |                        |                                |          |                 |
| 9 7.02           | 9 7.75     | 5 6.63            | 2 6.98                   |                        |                                |          |                 |
| 10 9.74          | 10 10.47   | 6 9.18            | 3 9.53                   |                        |                                |          |                 |
|                  |            | 7 12.6            | 4 12.9                   |                        |                                |          |                 |
|                  |            | 8 17.0            | 5 17.3                   |                        |                                |          |                 |
|                  |            | 9 22.4            | 6 22.9                   | 1 25.7                 | 1 30.9                         |          |                 |
|                  |            | 10 29.0           | 7 29.6                   | 2 34.3                 | 2 37.9                         |          |                 |
|                  |            |                   | 8 37.8                   | 3 43.0                 | 3 45.8                         | 1 42.6   |                 |
|                  |            |                   | 9 46.8                   | 4 52.2                 | 4 54.1                         | 2 50.6   |                 |
|                  |            |                   | 10 55.6                  | 5 60.3                 | 5 62.1                         | 3 59.0   |                 |
|                  |            |                   |                          | 6 67.4                 | 6 69.1                         | 4 66.3   |                 |
|                  |            |                   |                          | 7 72.5                 | 7 74.1                         | 5 72.3   |                 |
|                  |            |                   |                          | 8 76.2                 | 8 77.8                         | 6 76.9   | 1 77.9          |
|                  |            |                   |                          |                        |                                | 7 80.2   | 2 80.2          |
|                  |            |                   |                          |                        |                                | 8 81.8   | 3 82.3          |
|                  |            |                   |                          |                        |                                | 9 83.0   | 4 84.0          |
|                  |            |                   |                          |                        |                                |          | 5 85.3          |
|                  |            |                   |                          |                        |                                |          | 6 86.4          |
|                  |            |                   |                          |                        |                                |          | 7 87.9          |
|                  |            |                   |                          |                        |                                |          | 8 88.7          |

Wie man sieht, schliessen sich die einzelnen Reihen vollkommen aneinander und zeigen in den korrespondierenden Teilen einen ganz übereinstimmenden Gang. Es sind hier zur Bezeichnung der Verdünnung die Exponenten  $p$  benutzt; betrachtet man diese und die molekulare Leitfähigkeit als Koordination einer Kurve, so erscheinen die den einzelnen Säuren zugehörigen Züge als Teile einer und derselben Kurve, welche allen Säuren gemeinsam ist. Nur muss, um den Anschluss der einzelnen Säuren zu bewirken, der Anfangspunkt auf der Axe der Verdünnungsexponenten  $p$  für jede Säure besonders gewählt werden, oder, was dasselbe ist, es muss den  $p$ -Werten für jede Säure eine eigene Konstante zugefügt werden. Dies Ergebnis ist identisch mit dem oben gefundenen, denn wenn gleiche Werte der Leitfähigkeit verschiedener Säuren sich bei gleichen Verhältnissen der Verdünnungen ergeben, so müssen die Verdünnungsexponenten, welche man als Logarithmen der Verdünnungen (mit der Basis zwei) auffassen kann, konstante Unterschiede zeigen.

Die gleichen Beziehungen, welche an den Säuren gefunden werden,



sind von mir später<sup>1)</sup> als auch für Basen gültig nachgewiesen worden.

Nachdem auf diese Weise die Existenz eines allgemeinen Gesetzes nachgewiesen war, welches die molekulare Leitfähigkeit der Säuren mit der Verdünnung in Beziehung bringt, handelte es sich weiter um den mathematischen Ausdruck dieses Gesetzes. Obwohl es gelang, eine Formel zu finden, welche mit ziemlicher Annäherung den Verlauf der Werte darstellte, konnte diese doch nicht rationell begründet werden, und wurde in der Folge durch eine andere ersetzt. Dass dies möglich gemacht wurde, war das Ergebnis eines wesentlichen Fortschrittes, welchen die Theorie von Arrhenius durch ihren Urheber erfuhr.

17. Die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Die unbefriedigende Beschaffenheit der Vorstellungen, welche Arrhenius sich zunächst über den Unterschied zwischen aktiven und inaktiven Molekeln gemacht hatte, ist schon oben erwähnt worden, und forderte um so dringender den Ersatz durch zweckmässigere Anschauungen, als nach anderer Richtung die Brauchbarkeit des Grundgedankens sich ausgiebig bewährt hatte. Der leitende Gedanke hierzu entwickelte sich unter dem Einflusse der van't Hoff'schen Theorie der Lösungen, und es ist von hohem Interesse zu sehen, wie bei dieser Gelegenheit beide Anschauungskreise, indem sie sich berührten und durchdrangen, sich gegenseitig ihre damals bestehenden ernstlichen Schwierigkeiten aus dem Wege räumten.

van't Hoff war genötigt gewesen, in die Formel  $p v = RT$ , welche er als für Lösungen gültig erkannt hatte, einen Koeffizienten  $i$  einzuführen, dergestalt, dass er  $p v = iRT$  setzte<sup>2)</sup>. Dieser Koeffizient erwies sich stets grösser als eins und zeigte sich im übrigen abhängig von der Natur des Stoffes, derart, dass er für analoge Stoffe gleich war. Schon in der Abhandlung von 1887 teilt van't Hoff mit, dass Arrhenius ihn aufmerksam gemacht habe, dass die mit dem Koeffizienten  $i$  auftretenden Stoffe sämtlich Elektrolyte sind, und dass es sich um eine Spaltung in Ionen bei denselben handle.

In einer am 8. Juni und 9. November 1887 von der Stockholmer Akademie abgedruckten Arbeit: Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe<sup>3)</sup> hat nun Arrhenius ausführlich diese Auffassung über den Zustand gelöster Elektrolyte auseinandergesetzt und mit zahlreichen erfahrungsmässigen Nachweisen belegt, welche seitdem einen ganz ungewöhnlich grossen Einfluss auf die Entwicklung der

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. 33, 352. 1886.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 500. 1887. — Arch. Neerland. 20, 1885.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 631. 1887.

Wissenschaft geübt hat. Der Unterschied zwischen aktiven und inaktiven Molekeln besteht darin, dass erstere in ihre Ionen gespalten sind, letztere nicht. Nur die freien Ionen beteiligen sich an der Leitung der Elektrizität und an den chemischen Reaktionen: dies ist die Ursache der Proportionalität zwischen beiden. Die Ionen verhalten sich in der Lösung wie selbständige Molekeln: dies ist die Ursache der Abweichung, welche die elektrolytischen Lösungen von den Gasgesetzen zeigen.

Um diesen Gedanken rechnungsmässig zu prüfen, hat man die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Koeffizienten  $i$ , welcher die Abweichung von den Gasgesetzen ausdrückt, aufzusuchen. Der Koeffizient  $i$  giebt, wie aus dem Vergleich der Formeln  $p v = RT$  und  $p v = i RT$  hervorgeht, das Verhältnis der Anzahl der wirklich in der Lösung vorhandenen Molekeln zu der nach der chemischen Formel unter der Annahme, dass keine Dissociation eintritt, zu berechnenden Anzahl an. Zerfällt jede ursprüngliche Molekel bei der Dissociation in  $n$  Teilmolekeln, und ist  $\alpha$  der Bruchteil der zerfallenen Molekeln, so ist die Gesamtzahl aller Molekeln gleich der Zahl  $N(1 - \alpha)$  der nicht zerfallenen plus der Zahl  $N n \alpha$  der neugebildeten Molekeln, wo mit  $N$  die ursprüngliche Anzahl der Molekeln bezeichnet ist. Das Verhältnis der wirklich vorhandenen zu den ursprünglich vorhanden gewesenen oder vorausgesetzten Molekeln, van't Hoff's Zahl  $i$ , ist sonach gleich  $[N(1 - \alpha) + N n \alpha] : N$ , d. h.

$$i = 1 + (n - 1) \alpha.$$

Es handelt sich nun noch darum, den Bruchteil der zerfallenen Molekeln oder den „Aktivitätskoeffizienten“ aus der Leitfähigkeit zu bestimmen. Hierzu dient die Überlegung, dass die molekulare Leitfähigkeit, wenigstens bei verdünnten Lösungen, dem Bruchteil der aktiven Molekeln, oder der Zahl der leitenden Ionen proportional ist, und dass bei unbegrenzter Verdünnung alle Molekeln aktiv, oder alle Molekeln in Ionen gespalten sind. Bezeichnet man daher mit  $\mu_{\infty}$  den Grenzwert, welchem sich die molekulare Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung nähert, und mit  $\mu_v$  die Leitfähigkeit bei irgend einer endlichen Verdünnung  $v$ , so ist nach diesen Überlegungen der Aktivitätskoeffizient  $\alpha$  bei ebendieser Verdünnung gleich

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}},$$

und es ergibt sich

$$i = 1 + (n - 1) \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}.$$

Hierdurch wird also eine nahe Beziehung zwischen den Abweichungen der Lösungen von den einfachen Gesetzen (z. B. des osmotischen Druckes oder der Gefrierpunktserniedrigung) und ihrer elektrischen Leitfähigkeit hergestellt, zwischen welchen Grössen ein gegenseitiger Zusammenhang früher nie vermutet worden war.

Die Prüfung, ob dieses theoretische Ergebnis der Erfahrung gegenüber Stich hält, führte Arrhenius an dem gesamten, ihm damals zu Gebote stehenden Material über Gefrierpunktserniedrigungen, zusammen etwa 90 Stoffen, aus. Das Ergebnis war entscheidend; die Beziehung erwies sich als völlig zutreffend und hat sich in der Folge an genauerem Material noch viel besser bestätigen lassen. Ich setze jene erste Tabelle, durch welche die wichtige Erkenntnis erläutert wurde, hierher.

## 1. Nichtleiter.

| Substanz      | Formel                                    | $\alpha$ | $i = t   18.5$ | $i = 1 + (k - 1) \alpha$ |
|---------------|-------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------|
| Methylalkohol | $\text{CH}^3\text{OH}$                    | 0.00     | 0.94           | 1.00                     |
| Äthylalkohol  | $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$           | 0.00     | 0.94           | 1.00                     |
| Butylalkohol  | $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$           | 0.00     | 0.93           | 1.00                     |
| Glycerin      | $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^3$       | 0.00     | 0.92           | 1.00                     |
| Mannit        | $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$       | 0.00     | 0.97           | 1.00                     |
| Invertzucker  | $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$       | 0.00     | 1.05           | 1.00                     |
| Rohrzucker    | $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ | 0.00     | 1.00           | 1.00                     |
| Phenol        | $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$           | 0.00     | 1.04           | 1.00                     |
| Aceton        | $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$            | 0.00     | 0.92           | 1.00                     |
| Äthyläther    | $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$        | 0.00     | 0.90           | 1.00                     |
| Äthylacetat   | $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$          | 0.00     | 0.96           | 1.00                     |
| Acetamid      | $\text{C}^3\text{H}^5\text{ONH}^2$        | 0.00     | 0.96           | 1.00                     |

## 2. Basen.

|                           |                                      |      |      |      |
|---------------------------|--------------------------------------|------|------|------|
| Baryt                     | $\text{Ba}(\text{OH})^2$             | 0.84 | 2.69 | 2.67 |
| Strontian                 | $\text{Sr}(\text{OH})^2$             | 0.86 | 2.62 | 2.72 |
| Kalk                      | $\text{Ca}(\text{OH})^2$             | 0.80 | 2.59 | 2.59 |
| Lithion                   | $\text{LiOH}$                        | 0.83 | 2.02 | 1.83 |
| Natron                    | $\text{NaOH}$                        | 0.88 | 1.96 | 1.88 |
| Kali                      | $\text{KOH}$                         | 0.93 | 1.91 | 1.93 |
| Thallion                  | $\text{TlOH}$                        | 0.90 | 1.79 | 1.90 |
| Tetramethylammoniumhydrat | $(\text{CH}^3)^4\text{NOH}$          | —    | 1.99 | —    |
| Tetraäthylammoniumhydrat  | $(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{NOH}$ | 0.92 | —    | 1.92 |
| Ammoniak                  | $\text{NH}^3$                        | 0.01 | 1.03 | 1.01 |
| Methylamin                | $\text{CH}^3\text{NH}^2$             | 0.03 | 1.00 | 1.03 |
| Trimethylamin             | $(\text{CH}^3)^3\text{N}$            | 0.03 | 1.09 | 1.03 |
| Äthylamin                 | $\text{C}^2\text{H}^5\text{NH}^2$    | 0.04 | 1.00 | 1.04 |
| Propylamin                | $\text{C}^3\text{H}^7\text{NH}^2$    | 0.04 | 1.00 | 1.04 |
| Anilin                    | $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$    | 0.00 | 0.83 | 1.00 |

## 3. Säuren.

|                  |              |      |      |      |
|------------------|--------------|------|------|------|
| Chlorwasserstoff | $\text{HCl}$ | 0.90 | 1.98 | 1.90 |
| Bromwasserstoff  | $\text{HBr}$ | 0.94 | 2.03 | 1.94 |

|                        |                                                              |      |      |      |
|------------------------|--------------------------------------------------------------|------|------|------|
| Jodwasserstoff         | HJ                                                           | 0.96 | 2.08 | 1.96 |
| Kieselfluorwasserstoff | H <sup>+</sup> SiF <sub>6</sub> <sup>-</sup>                 | 0.75 | 2.46 | 1.75 |
| Salpetersäure          | HNO <sup>+</sup>                                             | 0.92 | 1.94 | 1.92 |
| Chlorsäure             | HClO <sup>+</sup>                                            | 0.91 | 1.97 | 1.91 |
| Überchlorsäure         | HClO <sup>+</sup>                                            | 0.94 | 2.09 | 1.94 |
| Schwefelsäure          | H <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                  | 0.60 | 2.06 | 2.19 |
| Selensäure             | H <sup>+</sup> SeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                 | 0.66 | 2.10 | 2.31 |
| Phosphorsäure          | H <sup>+</sup> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                  | 0.08 | 2.32 | 1.24 |
| Schweflige Säure       | H <sup>+</sup> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                  | 0.14 | 1.03 | 1.28 |
| Schwefelwasserstoff    | H <sup>+</sup> S                                             | 0.00 | 1.04 | 1.00 |
| Jodsäure               | HJO <sup>+</sup>                                             | 0.73 | 1.30 | 1.73 |
| Phosphorige Säure      | P(OH) <sup>+</sup>                                           | 0.46 | 1.29 | 2.46 |
| Borsäure               | B(OH) <sup>+</sup>                                           | 0.00 | 1.11 | 1.00 |
| Cyanwasserstoff        | HCN                                                          | 0.00 | 1.05 | 1.00 |
| Ameisensäure           | HCOOH                                                        | 0.03 | 1.04 | 1.03 |
| Essigsäure             | CH <sup>+</sup> COOH                                         | 0.01 | 1.08 | 1.01 |
| Buttersäure            | C <sup>+</sup> H <sup>+</sup> COOH                           | 0.01 | 1.01 | 1.01 |
| Oxalsäure              | (COOH) <sup>+</sup>                                          | 0.25 | 1.25 | 1.49 |
| Weinsäure              | C <sup>+</sup> H <sup>+</sup> O <sup>+</sup>                 | 0.06 | 1.05 | 1.11 |
| Äpfelsäure             | C <sup>+</sup> H <sup>+</sup> O <sup>+</sup>                 | 0.04 | 1.08 | 1.07 |
| Milchsäure             | C <sup>+</sup> H <sup>+</sup> O <sup>+</sup>                 | 0.03 | 1.01 | 1.03 |
| 4. Salze.              |                                                              |      |      |      |
| Chlorkalium            | KCl                                                          | 0.86 | 1.82 | 1.86 |
| Chlornatrium           | NaCl                                                         | 0.82 | 1.90 | 1.82 |
| Chlorlithium           | LiCl                                                         | 0.75 | 1.99 | 1.75 |
| Chlorammonium          | NH <sup>+</sup> Cl                                           | 0.84 | 1.88 | 1.84 |
| Jodkalium              | KJ                                                           | 0.92 | 1.90 | 1.92 |
| Bromkalium             | KBr                                                          | 0.92 | 1.90 | 1.92 |
| Cyankalium             | KCN                                                          | 0.88 | 1.74 | 1.88 |
| Kaliumnitrat           | KNO <sup>+</sup>                                             | 0.81 | 1.67 | 1.81 |
| Natriumnitrat          | NaNO <sup>+</sup>                                            | 0.82 | 1.82 | 1.82 |
| Ammoniumnitrat         | NH <sup>+</sup> NO <sup>+</sup>                              | 0.81 | 1.73 | 1.81 |
| Kaliumacetat           | KC <sup>+</sup> H <sup>+</sup> O <sup>+</sup>                | 0.83 | 1.86 | 1.83 |
| Natriumacetat          | NaC <sup>+</sup> H <sup>+</sup> O <sup>+</sup>               | 0.79 | 1.73 | 1.79 |
| Kaliumformiat          | KCHO <sup>+</sup>                                            | 0.83 | 1.90 | 1.83 |
| Silbernitrat           | AgNO <sup>+</sup>                                            | 0.86 | 1.60 | 1.86 |
| Kaliumchlorat          | KClO <sup>+</sup>                                            | 0.83 | 1.78 | 1.83 |
| Kaliumkarbonat         | K <sup>+</sup> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                  | 0.69 | 2.26 | 2.38 |
| Natriumkarbonat        | Na <sup>+</sup> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 0.61 | 2.18 | 2.22 |
| Kaliumsulfat           | K <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                  | 0.67 | 2.11 | 2.33 |
| Natriumsulfat          | Na <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                 | 0.62 | 1.91 | 2.24 |
| Ammoniumsulfat         | (NH <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.59 | 2.00 | 2.17 |
| Kaliumoxalat           | K <sup>+</sup> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 0.66 | 2.43 | 2.32 |
| Chlorbaryum            | BaCl <sup>+</sup>                                            | 0.77 | 2.63 | 2.54 |
| Chlorstrontium         | SrCl <sup>+</sup>                                            | 0.75 | 2.76 | 2.50 |
| Chlorcalcium           | CaCl <sup>+</sup>                                            | 0.75 | 2.70 | 2.50 |
| Kupferchlorid          | CuCl <sup>+</sup>                                            | —    | 2.58 | —    |
| Zinkchlorid            | ZnCl <sup>+</sup>                                            | 0.70 | —    | 2.40 |

|                    |                                               |      |      |       |
|--------------------|-----------------------------------------------|------|------|-------|
| Baryumnitrat       | $\text{Ba}(\text{NO}^3)^2$                    | 0.57 | 2.19 | 2.13  |
| Strontiumnitrat    | $\text{Sr}(\text{NO}^3)^2$                    | 0.62 | 2.23 | 2.23  |
| Calciumnitrat      | $\text{Ca}(\text{NO}^3)^2$                    | 0.67 | 2.02 | 2.33  |
| Bleinitrat         | $\text{Pb}(\text{NO}^3)^2$                    | 0.54 | 2.02 | 2.08  |
| Magnesiumsulfat    | $\text{MgSO}^4$                               | 0.40 | 1.04 | 1.40  |
| Ferrosulfat        | $\text{FeSO}^4$                               | 0.35 | 1.00 | 1.35  |
| Kupfersulfat       | $\text{CuSO}^4$                               | 0.35 | 0.97 | 1.35  |
| Zinksulfat         | $\text{ZnSO}^4$                               | 0.38 | 0.98 | 1.38  |
| Kupferacetat       | $\text{Cu}(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2)^2$ | 0.33 | 1.68 | 1.66  |
| Magnesiumchlorid   | $\text{MgCl}^2$                               | 0.70 | 2.64 | 2.40  |
| Quecksilberchlorid | $\text{HgCl}^2$                               | 0.03 | 1.11 | 1.05  |
| Jodkadmium         | $\text{CdJ}^2$                                | 0.28 | 0.94 | 1.56  |
| Kadmiumnitrat      | $\text{Cd}(\text{NO}^3)^2$                    | 0.73 | 2.32 | 2.46  |
| Kadmiumsulfat      | $\text{CdSO}^4$                               | 0.35 | 0.75 | 1.35. |

An diesen Hauptbeweis schliesst Arrhenius noch eine Reihe weiterer Darlegungen, welche auf anderen Wegen den gleichen Schluss von der selbständigen Existenz der Ionen in den verdünnten Salzlösungen bestätigen. Sie beruhen auf dem Satze, dass wegen der Unabhängigkeit der Ionen die Eigenschaften der Salzlösungen additiv in Bezug auf die Ionen sein müssen. Es hat sich bereits früher mehrfach (I, 779; II, 180) Gelegenheit ergeben, auf diese ganz allgemeine Erfahrungsthat-sache und den Schluss, zu welchem sie führt, hinzuweisen, so dass an dieser Stelle die Erinnerung hieran genügt.

18. **Rechnungen von M. Planck.** Durch die Entwicklung einer Theorie der Lösungen auf eigener, thermodynamischer Grundlage war M. Planck<sup>1)</sup> zu der Formel gelangt, welche van't Hoff schon früher für die Beziehung zwischen der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, der latenten Schmelzwärme und der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes des Lösungsmittels und dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes, aufgestellt hatte (I, 760). Bei der Berechnung der Versuche Raoult's fand er, dass in den meisten Fällen die Molekulargewichte aus den Gefrierpunktserniedrigungen mit den aus den Dampfdichten und den chemischen Beziehungen abgeleiteten gut stimmten<sup>2)</sup>. In nicht wenigen Fällen ergaben sie sich zweimal zu hoch, die Annahme, dass alsdann polymere Molekeln vorlagen, liess sich ungezwungen machen und stellte sich auch nicht mit den allgemeinen Verhältnissen in Widerspruch. Auf solche Weise liess sich das gesamte Beobachtungsmaterial Raoult's mit den Lösungsmitteln Essigsäure, Ameisensäure, Benzol und Nitrobenzol ohne Rest erklären.

<sup>1)</sup> Wied. 32, 499. 1887.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 577. 1887.

Bei den Versuchen mit Wasser als Lösungsmittel ergaben sich gleichfalls zahlreiche „normale“ Werte. Daneben aber fanden sich viele Stoffe, deren Molekulargewicht sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen erheblich zu klein, gleich der Hälfte bis zu einem Drittel des normalen, ergab. Planck zögerte nicht, in Bezug auf diese Stoffe zu erklären, dass sie in wässriger Lösung eine „Zersetzung“ erleiden müssten. Welcher Art diese Zersetzung ist, hat Planck nicht erörtert, doch hat er in einigem Gegensatze zu der älteren Auffassung und Anwendung van't Hoff's in Bezug auf dessen Koeffizienten  $i$  betont, dass dieser als Ausdruck einer vergrösserten Molekelzahl aufzufassen ist, wodurch die Art, in welcher er in gewissen, auf die Theorie des chemischen Gleichgewichts bezüglichen Gleichungen auftritt, eine andere wird.

**19. Prüfung der Dissociationstheorie.** Wiewohl die im vorigen Paragraph mitgeteilte Tabelle jeden Zweifel an der Gültigkeit der Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Leitfähigkeit ausschliesst, so kommen in ihr doch einzelne Fälle erheblicher Abweichungen vor, welche Aufklärung beanspruchen. Arrhenius hat sich beeilt, durch eine eingehendere Untersuchung<sup>1)</sup> diese zu beschaffen, und der Erfolg war ein sehr befriedigender, indem alle erheblichen Abweichungen verschwanden, und der bei der Zusammenstellung der Stoffe mit Abweichungen über 5 Prozent früher erhaltene mittlere Fehler von 22.5 Prozent auf 6.5 Prozent zurückging.

Die nachfolgenden Tabellen stellen die Ergebnisse von Arrhenius' Bestimmungen in dessen eigenen Worten dar. Sie enthalten folgende Daten.

„Als Rubrik die chemischen Formeln, Molekulargewichte und Namen der untersuchten Körper.

In der ersten Kolumne: Anzahl Gramm von in 100 ccm Wasser gelöster Substanz;

In der zweiten „ Gehalt in Grammmolekeln pro Liter;

In der dritten „ beobachtete Gefriertemperatur der entsprechenden Lösung;

In der vierten „ die daraus nach dem Blagdenschen Gesetz berechnete molekulare Gefrierpunktserniedrigung (für 1 g-Mol. pro Liter);

In der fünften „ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, geteilt durch den theoretischen Wert 1.89 (van't Hoff's Koeffizient „ $i$ “);

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 491. 1888.

In der sechsten Kolumne: der aus dem Leitungsvermögen nach Kohlrauschs, Ostwalds und Grotrians Beobachtungen berechnete Wert von „i“;

In der siebenten „ das Verhältnis zwischen diesen beiden i-Werten.

„Da für alle Nichtleiter die sechste Kolumne den Wert 1.00 und folglich die siebente Kolumne vollkommen dieselben Werte wie die fünfte enthalten würde, so ist die sechste und siebente Kolumne für diese Körper nicht ausgefüllt.

„Für  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CuCl}_2$  sind keine genügenden Angaben über das Leitungsvermögen vorhanden; es ist daher das berechnete i aus den Ziffern für sehr nahe verwandte Körper von gleichem molekularen Gehalt,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{ZnCl}_2$ , ausgewertet. Die durch diese Berechnungsweise eingeführten Fehler dürften erfahrungsgemäss kaum ein Prozent übersteigen.

| g Subst.<br>pro 100ccm                                                      | g-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Ernied. | i    | g Subst.<br>pro 100ccm                                                   | g-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Ernied. | i    |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|------|
| <b>A. Nichtleiter.</b>                                                      |                     |                   |                 |      | <b>6. <math>(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}</math> (74) Äthyläther.</b> |                     |                   |                 |      |
| 0.319                                                                       | 0.100               | 0.184             | 1.84            | 0.97 | 0.87                                                                     | 0.118               | 0.22              | 1.87            | 0.99 |
| 0.638                                                                       | 0.200               | 0.356             | 1.78            | 0.94 | 1.74                                                                     | 0.235               | 0.42              | 1.79            | 0.95 |
| 1.51                                                                        | 0.485               | 0.886             | 1.82            | 0.96 | 2.87                                                                     | 0.888               | 0.73              | 1.88            | 1.00 |
| 3.00                                                                        | 0.97                | 1.831             | 1.89            | 1.00 | 5.74                                                                     | 0.776               | 1.51              | 1.95            | 1.03 |
| <b>1. <math>\text{CH}^3\text{OH}</math> (32) Methylalkohol.</b>             |                     |                   |                 |      | <b>7. <math>\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}</math> (94) Phenol.</b>        |                     |                   |                 |      |
| 0.575                                                                       | 0.125               | 0.229             | 1.83            | 0.97 | 0.952                                                                    | 0.101               | 0.183             | 1.81            | 0.96 |
| 1.44                                                                        | 0.313               | 0.591             | 1.89            | 1.00 | 2.029                                                                    | 0.216               | 0.392             | 1.82            | 0.96 |
| 2.85                                                                        | 0.62                | 1.183             | 1.91            | 1.01 | 3.381                                                                    | 0.36                | 0.639             | 1.78            | 0.94 |
| 5.70                                                                        | 1.24                | 2.456             | 1.98            | 1.05 | 5.244                                                                    | 0.558               | 0.967             | 1.75            | 0.93 |
| <b>2. <math>\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}</math> (46) Äthylalkohol.</b>     |                     |                   |                 |      | <b>8. <math>\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2</math> (93) Anilin.</b>      |                     |                   |                 |      |
| 0.61                                                                        | 0.102               | 0.196             | 1.93            | 1.02 | 1.016                                                                    | 0.109               | 0.210             | 1.92            | 1.02 |
| 1.53                                                                        | 0.255               | 0.479             | 1.88            | 1.00 | 2.54                                                                     | 0.273               | 0.499             | 1.83            | 0.97 |
| 3.83                                                                        | 0.638               | 1.202             | 1.89            | 1.00 | <b>9. <math>\text{B}(\text{OH})^3</math> (62) Borsäure.</b>              |                     |                   |                 |      |
| 6.37                                                                        | 1.06                | 2.065             | 1.95            | 1.03 | 0.41                                                                     | 0.066               | 0.129             | 1.95            | 1.03 |
| <b>3. <math>\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}</math> (60) Propylalkohol.</b>    |                     |                   |                 |      | 1.024                                                                    | 0.165               | 0.318             | 1.93            | 1.02 |
| 0.61                                                                        | 0.102               | 0.193             | 1.90            | 1.00 | 1.706                                                                    | 0.274               | 0.532             | 1.93            | 1.02 |
| 1.52                                                                        | 0.253               | 0.476             | 1.88            | 1.00 | <b>10. <math>\text{CH}^3\text{CONH}^2</math> (59) Acetamid.</b>          |                     |                   |                 |      |
| 3.79                                                                        | 0.631               | 1.212             | 1.92            | 1.01 | 0.702                                                                    | 0.119               | 0.233             | 1.96            | 1.04 |
| 6.32                                                                        | 1.053               | 2.095             | 1.99            | 1.05 | 1.756                                                                    | 0.297               | 0.568             | 1.91            | 1.01 |
| <b>4. <math>\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}</math> (60) Isopropylalkohol.</b> |                     |                   |                 |      | 4.39                                                                     | 0.744               | 1.423             | 1.91            | 1.01 |
| 0.61                                                                        | 0.102               | 0.193             | 1.90            | 1.00 | 7.32                                                                     | 1.240               | 2.422             | 1.95            | 1.03 |
| 1.52                                                                        | 0.253               | 0.476             | 1.88            | 1.00 | <b>11. <math>\text{CO}(\text{NH}^2)^2</math> (60) Harnstoff.</b>         |                     |                   |                 |      |
| 3.79                                                                        | 0.631               | 1.212             | 1.92            | 1.01 | 0.622                                                                    | 0.104               | 0.209             | 2.02            | 1.07 |
| 6.32                                                                        | 1.053               | 2.095             | 1.99            | 1.05 | 1.555                                                                    | 0.259               | 0.493             | 1.90            | 1.01 |
| <b>5. <math>\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}</math> (74) Isobutylalkohol.</b>  |                     |                   |                 |      | 3.887                                                                    | 0.648               | 1.219             | 1.88            | 0.99 |
| 0.91                                                                        | 0.123               | 0.249             | 2.02            | 1.07 | 6.478                                                                    | 1.080               | 2.018             | 1.87            | 0.99 |
| 2.28                                                                        | 0.308               | 0.591             | 1.92            | 1.02 |                                                                          |                     |                   |                 |      |
| 5.71                                                                        | 0.771               | 1.484             | 1.92            | 1.02 |                                                                          |                     |                   |                 |      |
| 9.52                                                                        | 1.29                | 2.60              | 2.02            | 1.07 |                                                                          |                     |                   |                 |      |

| g Subst.<br>pro 100 ccm                                                | g-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Ernied. | i    | g Subst.<br>pro 100 ccm                                         | p-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Ernied. | i    |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|------|-----------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|------|
| 12. $\text{C}^3\text{H}^5\text{H}(\text{OH})^3$ (165.5) Chloralhydrat. |                     |                   |                 |      | 15. $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$ (182) Mannit.           |                     |                   |                 |      |
| 1.759                                                                  | 0.106               | 0.218             | 2.05            | 1.08 | 2.93                                                            | 0.161               | 0.333             | 2.07            | 1.09 |
| 4.397                                                                  | 0.266               | 0.525             | 1.98            | 1.05 | 7.33                                                            | 0.403               | 0.835             | 2.07            | 1.10 |
| 10.99                                                                  | 0.664               | 1.355             | 2.04            | 1.08 | 12.21                                                           | 0.671               | 1.420             | 2.12            | 1.12 |
| 18.32                                                                  | 1.107               | 2.378             | 2.15            | 1.13 | 16. $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ (180) Dextrose.         |                     |                   |                 |      |
| 13. $\text{C}^3\text{Br}^3\text{H}(\text{OH})^3$ (299) Bromalhydrat.   |                     |                   |                 |      | 1.211                                                           | 0.0673              | 0.132             | 1.96            | 1.04 |
| 2.14                                                                   | 0.0716              | 0.137             | 1.91            | 1.01 | 3.028                                                           | 0.168               | 0.340             | 2.02            | 1.07 |
| 5.34                                                                   | 0.179               | 0.335             | 1.87            | 0.99 | 7.57                                                            | 0.421               | 0.845             | 2.01            | 1.06 |
| 13.36                                                                  | 0.447               | 0.829             | 1.86            | 0.98 | 12.62                                                           | 0.701               | 1.460             | 2.08            | 1.10 |
| 22.26                                                                  | 0.745               | 1.377             | 1.85            | 0.98 | 17. $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ (342) Rohrzucker. |                     |                   |                 |      |
| 14. $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^3$ (92) Glycerin.                 |                     |                   |                 |      | 1.523                                                           | 0.0445              | 0.091             | 2.04            | 1.08 |
| 11.346                                                                 | 0.146               | 0.287             | 1.96            | 1.04 | 3.246                                                           | 0.0947              | 0.200             | 2.11            | 1.11 |
| 2.34                                                                   | 0.254               | 0.492             | 1.93            | 1.02 | 5.629                                                           | 0.165               | 0.337             | 2.05            | 1.08 |
| 4.80                                                                   | 0.522               | 1.061             | 2.03            | 1.07 | 10.797                                                          | 0.316               | 0.670             | 2.12            | 1.12 |
| 7.603                                                                  | 0.826               | 1.725             | 2.09            | 1.11 | 16.88                                                           | 0.494               | 1.113             | 2.25            | 1.19 |
| 1.16                                                                   | 1.213               | 2.612             | 2.15            | 1.14 | 27.65                                                           | 0.809               | 2.057             | 2.54            | 1.34 |
|                                                                        |                     |                   |                 |      | 34.56                                                           | 1.010               | 2.74              | 2.71            | 1.43 |

| g Subst.<br>pro 100 ccm                                 | g-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Ernied. | i beob. | i ber. | i beob.<br>i ber. | g Subst.<br>pro 100 ccm                                         | g-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Ernied. | i beob. | i ber. | i beob.<br>i ber. |
|---------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|---------|--------|-------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|---------|--------|-------------------|
| B. Elektrolyte.                                         |                     |                   |                 |         |        |                   | 23. $\text{HJO}^3$ (176) Jodsäure (nach Landolt). <sup>1)</sup> |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 18. $\text{LiOH}$ (24) Lithiumhydrat.                   |                     |                   |                 |         |        |                   | 2.009                                                           | 0.114               | 0.35              | 3.05            | 1.61    | 1.70   | 0.95              |
| 0.304                                                   | 0.127               | 0.474             | 3.74            | 1.98    | 1.90   | 1.04              | 4.007                                                           | 0.228               | 0.69              | 3.02            | 1.60    | 1.61   | 0.99              |
| 0.760                                                   | 0.317               | 1.181             | 3.57            | 1.89    | 1.86   | 1.02              | 5.01                                                            | 0.285               | 0.85              | 2.97            | 1.57    | 1.58   | 0.99              |
| 19. $\text{CH}^3\text{COOH}$ (60) Essigsäure.           |                     |                   |                 |         |        |                   | 24. $\text{P}(\text{OH})^3$ (82) Phosphorige Säure.             |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 0.81                                                    | 0.135               | 0.268             | 1.98            | 1.05    | 1.01   | 1.04              | 0.611                                                           | 0.074               | 0.227             | 3.07            | 1.62    | 1.59   | 1.02              |
| 2.02                                                    | 0.337               | 0.655             | 1.96            | 1.04    | 1.01   | 1.03              | 1.018                                                           | 0.124               | 0.342             | 2.76            | 1.46    | 1.51   | 0.97              |
| 5.05                                                    | 0.842               | 1.61              | 1.91            | 1.01    | 1.00   | 1.01              | 2.036                                                           | 0.248               | 0.654             | 2.64            | 1.36    | 1.43   | 0.95              |
| 8.42                                                    | 1.403               | 2.68              | 1.91            | 1.01    | 1.00   | 1.01              | 25. $(\text{COOH})^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ (126) Oxalsäure.    |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 20. $\text{C}^4\text{H}^7\text{COOH}$ (88) Buttersäure. |                     |                   |                 |         |        |                   | 0.867                                                           | 0.0688              | 0.211             | 3.07            | 1.62    | 1.55   | 1.05              |
| 1.23                                                    | 0.140               | 0.276             | 1.97            | 1.04    | 1.01   | 1.03              | 1.651                                                           | 0.131               | 0.375             | 2.86            | 1.51    | 1.47   | 1.03              |
| 3.07                                                    | 0.349               | 0.660             | 1.89            | 1.00    | 1.01   | 0.99              | 3.106                                                           | 0.247               | 0.650             | 2.64            | 1.40    | 1.38   | 1.01              |
| 7.67                                                    | 0.872               | 1.589             | 1.82            | 0.96    | 1.00   | 0.96              | 26. $\text{NaCl}$ (58.5) Chlornatrium.                          |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 21. $\text{H}^3\text{PO}^4$ (98) Phosphorsäure.         |                     |                   |                 |         |        |                   | 0.273                                                           | 0.0467              | 0.117             | 3.79            | 2.00    | 1.88   | 1.07              |
| 0.755                                                   | 0.077               | 0.201             | 2.61            | 1.38    | 1.32   | 1.05              | 0.682                                                           | 0.117               | 0.424             | 3.64            | 1.93    | 1.84   | 1.06              |
| 1.430                                                   | 0.146               | 0.350             | 2.40            | 1.27    | 1.25   | 1.01              | 1.136                                                           | 0.194               | 0.687             | 3.54            | 1.87    | 1.82   | 1.03              |
| 3.125                                                   | 0.319               | 0.734             | 2.30            | 1.22    | 1.20   | 1.01              | 1.893                                                           | 0.324               | 1.135             | 3.51            | 1.86    | 1.79   | 1.04              |
| 22. $\text{H}^2\text{SO}^4$ (82) Schweflige Säure.      |                     |                   |                 |         |        |                   | 3.155                                                           | 0.539               | 1.894             | 3.50            | 1.85    | 1.74   | 1.06              |
| 0.747                                                   | 0.091               | 0.259             | 2.85            | 1.51    | 1.34   | 1.12              | 27. $\text{LiCl}$ (42.5) Chlorlithium.                          |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 1.31                                                    | 0.159               | 0.410             | 2.58            | 1.36    | 1.25   | 1.09              | 0.419                                                           | 0.099               | 0.363             | 3.67            | 1.94    | 1.80   | 1.06              |
| 2.28                                                    | 0.279               | 0.690             | 2.47            | 1.31    | 1.22   | 1.07              | 0.698                                                           | 0.165               | 0.606             | 3.67            | 1.94    | 1.78   | 1.09              |
| 3.82                                                    | 0.466               | 1.16              | 2.49            | 1.32    | —      | —                 | 1.167                                                           | 0.275               | 1.019             | 3.71            | 1.95    | 1.75   | 1.12              |
| 6.73                                                    | 0.820               | 2.01              | 2.45            | 1.30    | —      | —                 | 1.945                                                           | 0.458               | 1.729             | 3.78            | 2.00    | 1.70   | 1.18              |

<sup>1)</sup> Landolt: Monatsber. der Berl. Ak. 1886, S. 217.



| g Subst.<br>pro 100ccm                                                        | g-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Erleid. | i beob. | i ber. | i beob.<br>i ber. | g Subst.<br>pro 100ccm                                                      | g-Mol.<br>pro Liter | Gefrier-<br>punkt | mol.<br>Erleid. | i beob. | i ber. | i beob.<br>i ber. |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|---------|--------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|---------|--------|-------------------|
| 28. AgNO <sup>3</sup> (170) Silbernitrat.                                     |                     |                   |                 |         |        |                   | 35. CuCl <sup>2</sup> + 2H <sup>2</sup> O (170.2) Kupferchlorid.            |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 0.952                                                                         | 0.056               | 0.214             | 3.82            | 2.02    | 1.86   | 1.09              | 0.641                                                                       | 0.0377              | 0.193             | 5.12            | 2.71    | 2.53   | 1.07              |
| 2.381                                                                         | 0.140               | 0.501             | 3.58            | 1.90    | 1.81   | 1.05              | 1.603                                                                       | 0.094               | 0.455             | 4.83            | 2.56    | 2.41   | 1.06              |
| 5.932                                                                         | 0.341               | 1.143             | 3.35            | 1.77    | 1.73   | 1.02              | 4.008                                                                       | 0.235               | 1.127             | 4.79            | 2.58    | 2.19   | 1.16              |
| 29. K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (174) Kaliumsulfat.                        |                     |                   |                 |         |        |                   | 6.68                                                                        | 0.393               | 1.917             | 4.86            | 2.57    | 2.04   | 1.26              |
| 0.633                                                                         | 0.0364              | 0.184             | 5.06            | 2.68    | 2.45   | 1.09              | 36. CdJ <sup>2</sup> (366) Kadmiumjodid.                                    |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 1.583                                                                         | 0.091               | 0.405             | 4.45            | 2.35    | 2.33   | 1.01              | 1.991                                                                       | 0.0544              | 0.161             | 2.96            | 1.57    | 1.53   | 1.02              |
| 3.957                                                                         | 0.227               | 0.95              | 4.18            | 2.21    | 2.18   | 1.01              | 4.978                                                                       | 0.126               | 0.320             | 2.35            | 1.24    | 1.39   | 0.90              |
| 7.914                                                                         | 0.455               | 1.755             | 3.86            | 2.04    | 2.06   | 0.99              | 12.517                                                                      | 0.342               | 0.715             | 2.09            | 1.11    | 1.31   | 0.84              |
| 30. Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + 10H <sup>2</sup> O (322) Natriumsulfat. |                     |                   |                 |         |        |                   | 25.03                                                                       | 0.684               | 1.523             | 2.19            | 1.16    | 1.25   | 0.91              |
| 0.903                                                                         | 0.0280              | 0.141             | 5.03            | 2.66    | 2.47   | 1.07              | 37. MgSO <sup>4</sup> + 7H <sup>2</sup> O (246) Magnesiumsulfat.            |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 2.258                                                                         | 0.0701              | 0.326             | 4.65            | 2.46    | 2.33   | 1.06              | 1.566                                                                       | 0.0638              | 0.165             | 2.59            | 1.37    | 1.44   | 0.95              |
| 3.763                                                                         | 0.117               | 0.515             | 4.41            | 2.33    | 2.29   | 1.02              | 3.915                                                                       | 0.159               | 0.366             | 2.30            | 1.22    | 1.38   | 0.88              |
| 6.21                                                                          | 0.195               | 0.817             | 4.19            | 2.21    | 2.17   | 1.02              | 9.787                                                                       | 0.398               | 0.802             | 2.02            | 1.07    | 1.28   | 0.83              |
| 31. CaCl <sup>2</sup> (111) Chlorcalcium.                                     |                     |                   |                 |         |        |                   | 16.311                                                                      | 0.663               | 1.303             | 1.97            | 1.04    | 1.24   | 0.85              |
| 0.530                                                                         | 0.0476              | 0.248             | 5.17            | 2.74    | 2.52   | 1.09              | 38. ZnSO <sup>4</sup> + 7H <sup>2</sup> O (287) Zinksulfat.                 |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 1.224                                                                         | 0.119               | 0.594             | 4.95            | 2.62    | 2.42   | 1.09              | 1.976                                                                       | 0.0689              | 0.169             | 2.45            | 1.30    | 1.39   | 0.93              |
| 2.206                                                                         | 0.199               | 0.998             | 5.01            | 2.66    | 2.34   | 1.13              | 4.941                                                                       | 0.172               | 0.367             | 2.13            | 1.13    | 1.35   | 0.83              |
| 3.677                                                                         | 0.331               | 1.706             | 5.16            | 2.73    | 2.24   | 1.22              | 12.85                                                                       | 0.430               | 0.799             | 1.86            | 0.98    | 1.25   | 0.78              |
| 32. SrCl <sup>2</sup> (158) Chlorstrontium.                                   |                     |                   |                 |         |        |                   | 20.59                                                                       | 0.718               | 1.296             | 1.81            | 0.96    | 1.22   | 0.78              |
| 0.664                                                                         | 0.043               | 0.231             | 5.37            | 2.84    | 2.54   | 1.12              | 39. CuSO <sup>4</sup> + 5H <sup>2</sup> O (249.2) Kupfersulfat.             |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 1.686                                                                         | 0.107               | 0.523             | 4.89            | 2.59    | 2.45   | 1.06              | 0.979                                                                       | 0.0393              | 0.099             | 2.52            | 1.33    | 1.41   | 0.95              |
| 3.372                                                                         | 0.214               | 1.053             | 4.92            | 2.60    | 2.32   | 1.12              | 2.80                                                                        | 0.112               | 0.244             | 2.17            | 1.15    | 1.34   | 0.85              |
| 5.62                                                                          | 0.356               | 1.791             | 5.03            | 2.66    | 2.22   | 1.20              | 6.326                                                                       | 0.254               | 0.493             | 1.94            | 1.03    | 1.27   | 0.81              |
| 33. Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> (164) Calciumnitrat.                    |                     |                   |                 |         |        |                   | 13.04                                                                       | 0.523               | 0.926             | 1.77            | 0.94    | 1.22   | 0.77              |
| 1.055                                                                         | 0.0643              | 0.304             | 4.72            | 2.50    | 2.35   | 1.06              | 24.25                                                                       | 0.973               | 1.687             | 1.73            | 0.92    | 1.18   | 0.78              |
| 1.759                                                                         | 0.1073              | 0.496             | 4.62            | 2.45    | 2.23   | 1.10              | 40. CdSO <sup>4</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> O (256) Kadmiumsulfat. |                     |                   |                 |         |        |                   |
| 2.931                                                                         | 0.179               | 0.819             | 4.58            | 2.42    | 2.08   | 1.16              | 1.067                                                                       | 0.0417              | 0.108             | 2.59            | 1.37    | 1.39   | 0.99              |
| 34. MgCl <sup>2</sup> (95) Magnesiumchlorid.                                  |                     |                   |                 |         |        |                   | 2.667                                                                       | 0.104               | 0.237             | 2.28            | 1.21    | 1.31   | 0.92              |
| 0.49                                                                          | 0.0532              | 0.223             | 5.13            | 2.71    | 2.43   | 1.12              | 5.006                                                                       | 0.196               | 0.420             | 2.15            | 1.14    | 1.27   | 0.90              |
| 1.224                                                                         | 0.133               | 0.667             | 5.02            | 2.66    | 2.38   | 1.12              | 12.52                                                                       | 0.489               | 0.938             | 1.92            | 1.02    | 1.21   | 0.84              |
| 3.06                                                                          | 0.322               | 1.716             | 5.33            | 2.82    | 2.19   | 1.29              | 20.86                                                                       | 0.815               | 1.535             | 1.88            | 0.99    | 1.19   | 0.84              |
| 5.10                                                                          | 0.537               | 3.06              | 5.70            | 3.02    | 2.09   | 1.44              | 77                                                                          | 1.36                | 2.68              | 1.97            | 1.04    | 1.13   | 0.92              |

„Diskussion. Die vierzig untersuchten Körper können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zuerst sind diejenigen Körper zu nennen, welche bei den angewandten Verdünnungsgraden nur wenig (etwa 5 Proz.) von den theoretischen Forderungen abweichen. In diese Gruppe gehören alle Nichtleiter mit Ausnahme von Chloralhydrat, Glycerin, Mannit, Dextrose und Rohrzucker, weiter Lithiumhydrat, die untersuchten Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgenommen) und die Salze der einwertigen Basen, mit Ausnahme von LiCl. Bei den Salzen zeigt wohl die grösste Verdünnung eine etwas grössere Abweichung, es ist aber dabei zu beachten, dass die Versuchsfehler unter solchen Umständen relativ gross sind. Die Anomalie der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dürfte von einer bei dem heftigen Umrühren

schwerlich zu vermeidenden Oxydation herrühren. Viel unregelmässiger als diese erste Gruppe verhalten sich, ausser den oben erwähnten Ausnahmen, die Salze der zweiwertigen Metalle. Diese können wiederum in zwei Unterabteilungen getrennt werden, je nach der Änderung des Verhältnisses  $i$  beob./ $i$  ber. mit der Konzentration. Die Sulfate und  $\text{CdJ}_2$  zeichnen sich durch ein Sinken dieses Verhältnisses bei steigender Konzentration aus. Die Untersuchungen von Hittorf<sup>1)</sup> über die Wanderung der Ionen dieser Salze machen es wahrscheinlich, dass ihre konzentrierten Lösungen eine Anzahl von Doppelmolekülen enthalten, welche bei der Verdünnung teilweise gespalten werden. Dadurch erklärt sich der Gang von  $i$  beob./ $i$  ber. Bei höheren Konzentrationen wird nämlich durch die Anwesenheit der Doppelmolekel die Gefrierpunktserniedrigung kleiner, als die Berechnung ergibt. Bei zunehmender Verdünnung verschwinden allmählich die Doppelmolekeln, und die Abweichung zwischen Theorie und Erfahrung muss damit verschwinden. Das Verhältnis  $i$  beob./ $i$  ber. erreicht auch nach den Beobachtungen für die beiden Cd-Salze den Grenzwert 1, bei den Sulfaten von Cu, Mg und Zn kommt man jedenfalls bei sehr grossen Verdünnungen sehr nahe an diesen Grenzwert. In sehr verdünnten Lösungen (unter  $\frac{1}{10}$ -Mol.) ist also die Anzahl der Doppelmolekeln sehr gering.

„Ganz anders verhalten sich die Salze der zweiwertigen Metalle (Ca, Sr, Mg und Cu) mit einbasischen Säuren, indem das Verhältnis  $i$  beob./ $i$  ber. mit der Konzentration zunimmt. Aber auch in diesem Falle kann man die Ansicht aufrecht erhalten, dass der Grenzwert, zu welchem  $i$  beob./ $i$  ber. bei äusserster Verdünnung hinstrebt, nicht weit von der Einheit entfernt sein kann. Man kann sich durch eine ähnliche graphische Extrapolation, wie die von Raoult versuchte, unter Vernachlässigung des mit dem grössten Beobachtungsfehler behafteten Wertes für die grösste Verdünnung, eine Vorstellung von der Grösse dieses Grenzwertes verschaffen<sup>2)</sup>. Die nachstehenden Kurven, welche die oben angeführten Beobachtungen für  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  graphisch wiedergeben, führen zu folgenden von 1 sehr wenig verschiedenen Werten:  $\text{LiCl}$  1.04,  $\text{MgCl}_2$  1.03,  $\text{CuCl}_2$  1.00,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  1.01,  $\text{CaCl}_2$  1.02 und  $\text{SrCl}_2$  1.00<sup>3)</sup>. Doch ist eine solche Extrapolation nicht ohne Gefahr,

<sup>1)</sup> Hittorf, Pogg 106, 547 und 551. 1859.

<sup>2)</sup> Raoult, A. ch. ph. (6) 8, 313. 1886.

<sup>3)</sup> In ähnlicher Weise findet man als wahrscheinliche Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung für die stark abweichenden Nichtleiter: für Rohrzucker 1.01, für Mannit 1.07, für Dextrose 1.02, für Chloralhydrat 1.02 und für Glycerin 1.00. In der That scheint aus den beigezeichneten Kurven hervorzuleuchten, dass für

und es dürfte daher richtiger sein, festzustellen, dass die Abweichungen des Verhältnisses  $i_{\text{beob.}}/i_{\text{ber.}}$  von 1, welche bei grösseren Konzentrationen nicht unbedeutend sind, bei grösseren Verdünnungen auf ziemlich kleine Werte, im ungünstigsten Falle ( $\text{MgCl}_2$ ) auf 12 Proz., in den anderen (für  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CuCl}_2$ ) auf resp. 8, 9, 6, 6 und 6 Proz. reduziert werden. Diesen Salzen ähnlich verhalten sich die unregelmässigen Nichtleiter: Chloralhydrat, Glycerin, Mannit, Dextrose und in hohem Grade Rohrzucker. Auch bei diesen Körpern wird die Anomalie für die grösseren Verdünnungen relativ unbedeutend (resp. 5-2, 9-6 und 8 Proz.).

„Diese letzten Abweichungen, welche alle positiv sind, dürften jedoch in den Versuchen etwas grösser ausgefallen sein, als sie in der Wirklichkeit sind. Bei den Beobachtungen wartet man nämlich eine kleine Zeit, bis das Thermometer eine konstante Temperatur angiebt. Während dieser Zeit friert etwas Wasser aus der Lösung aus, welche also ein wenig konzentrierter wird. Man erhält also durchgängig ein wenig zu grosse Temperaturerniedrigungen; ich habe mich jedoch durch Titrieren der rückständigen Flüssigkeit davon überzeugt, dass man ohne Mühe diesen Fehler unter 2 Proz. halten kann<sup>1)</sup>.

„Frühere Beobachter dieses Gebietes haben ähnliche Abweichungen in der Weise zu erklären versucht, dass die Salze in Lösung als krystallwasserhaltig angenommen wurden. Schon Raoult<sup>2)</sup> und Planck<sup>3)</sup> haben darauf hingewiesen, dass diese Erklärungsweise für verdünnte Lösungen nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Übrigens wenn man die Konzentration nach Anzahl der Grammmolekeln pro Liter berechnet, so ist die Menge von gelösten Molekeln pro Liter davon unabhängig, ob sie mit Krystallwasser verbunden sind oder nicht. Man muss daher die Abweichung der Salze vom Typus  $\text{CaCl}_2$  in anderer Weise erklären.

„Das Boyle-Mariottesche und das Avogadrosche Gesetz werden aus kinetischen Anschauungen in ihrer ganzen Strenge abgeleitet. Die Tatsache, dass einige Gase schon bei nicht allzugrossen Drucken merkliche Abweichungen davon zeigen, wird durch die Annahme von einer An-

diese Salze und Nichtleiter die Kurve von  $i_{\text{beob.}}/i_{\text{ber.}}$ , wenn die Anzahl Grammmolekeln pro Liter als Abscisse genommen wird, einen sehr nahe geradlinigen Verlauf hat, was eine Extrapolation wie die oben ausgeführte einigermaßen rechtfertigt. In den übrigen Kurven für  $i_{\text{beob.}}/i_{\text{ber.}}$  (resp.  $i$ ) stellt der Abstand zwischen zwei Horizontalinien den Wert 0.1 dar. Damit die Kurven nicht aufeinanderfallen, ist der Nullpunkt des Koordinatensystems für jede Kurve ein anderer.

<sup>1)</sup> Tammann, Wied. 34, 315. 1888.

<sup>2)</sup> Raoult, l. c. S. 291.

<sup>3)</sup> Planck, Wied. 34, 141. 1888.

ziehung zwischen den Gasmolekeln erklärt. In derselben Weise kann man für die Veranschaulichung des Blagdenschen und van't Hoff'schen Gesetzes eine kinetische Betrachtungsweise benutzen. In Analogie mit den Vorstellungen über die Gase kann man hier zur Erklärung der nicht unbedeutenden Abweichungen der Salzlösungen von diesen Gesetzen eine Anziehung zwischen den Molekülen des gelösten Körpers und des Lösungsmittels annehmen. Diese Anziehung könnte jedenfalls einen viel bedeutenderen Einfluss bei den Lösungen ausüben, als die Wechselwirkung der Gasmolekeln bei den Gasen, indem von dem Lösungsmittel ausserordentlich viel mehr Molekeln pro Volumeinheit als von dem gasförmigen Körper vorhanden sind. Eine derartige Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper würde natürlich ihre Trennung erschweren, d. h. die Dampfspannung erniedrigen und die Gefrierpunktserniedrigung vergrössern. Eine nähere Ausführung dieser Anschauungsweise würde jedoch eine eigene experimentelle Untersuchung erfordern; die im vorigen ausgeführten Versuchsergebnisse berechtigen, wie ich glaube, zu dem folgenden Schluss:

„Das van't Hoff'sche Gesetz ist für sehr verdünnte wässrige Lösungen mit grosser Annäherung richtig. Diejenigen Körper, welche in weniger verdünnten Lösungen sich von diesem Gesetz entfernen, zeigen um so geringere Abweichungen, je grösser die Verdünnungen sind. Bei den Elektrolyten sind die Ionen als freie Moleküle zu behandeln.“

Eine weitere Prüfung wurde von van't Hoff und Reicher<sup>1)</sup> vorgenommen, indem sie die Leitfähigkeit der Stoffe mit grösster Abweichung massen und eine Anzahl osmotischer Bestimmungen von de Vries hinzuzogen. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse enthalten; die Zahlen stellen die mit 100 multiplizierten *i*-Werte, also die Anzahl der Molekeln, welche aus 100 ursprünglichen Molekeln sich bilden, dar.

| Körper                           | Konzentration  |          |           |            |                       |
|----------------------------------|----------------|----------|-----------|------------|-----------------------|
|                                  | in Äquivalent. | de Vries | Arrhenius | Kohlrausch | van't Hoff u. Reicher |
| KCl                              | 0.14           | 181      | —         | 185        | 186                   |
| NH <sup>+</sup> Cl               | 0.148          | 182      | —         | 184        | 189                   |
| CaN <sup>+</sup> O <sup>-</sup>  | 0.18           | 248      | 247       | —          | 246                   |
| FeCy <sup>+</sup> K <sup>-</sup> | 0.356          | 309      | —         | —          | 307                   |
| MgSO <sup>+</sup>                | 0.38           | 125      | 120       | 135        | 135                   |
| LiCl                             | 0.13           | 192      | 194       | 179        | 184                   |
| SrCl <sup>2</sup>                | 0.18           | 269      | 252       | —          | 251                   |
| MgCl <sup>2</sup>                | 0.19           | 279      | 268       | —          | 248                   |
| CaCl <sup>2</sup>                | 0.184          | 278      | 267       | —          | 242                   |

Das Kupferchlorid konnte in diese Tabelle nicht aufgenommen werden,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 3, 198. 1889.

weil seine Giftigkeit für Pflanzenzellen die Bestimmung der isotonischen Koeffizienten erfolglos liess.

Ferner sind die Gefrierpunktsresultate von Arrhenius in ähnlicher Weise mit den Resultaten von van't Hoff und Reicher zusammengestellt:

| Körper                          | Konzentration<br>in Äquivalent. | Arrhenius | Kohlrausch | van't Hoff u. Reicher |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------|------------|-----------------------|
| CaN <sup>2</sup> O <sup>6</sup> | 0.128                           | 250       | —          | 250                   |
| "                               | 0.215                           | 245       | —          | 240                   |
| "                               | 0.358                           | 242       | —          | 231                   |
| MgSO <sup>4</sup>               | 0.128                           | 137       | 144        | 144                   |
| "                               | 0.318                           | 122       | 138        | 136                   |
| "                               | 0.796                           | 107       | 128        | 129                   |
| LiCl                            | 0.099                           | 194       | 180        | 185                   |
| "                               | 0.165                           | 194       | 178        | 182                   |
| SrCl <sup>2</sup>               | 0.086                           | 284       | —          | 262                   |
| "                               | 0.214                           | 259       | —          | 248                   |
| MgCl <sup>2</sup>               | 0.106                           | 271       | —          | 257                   |
| "                               | 0.266                           | 266       | —          | 242                   |
| CaCl <sup>2</sup>               | 0.095                           | 274       | —          | 251                   |
| "                               | 0.238                           | 262       | —          | 234                   |
| CuCl <sup>2</sup>               | 0.075                           | 271       | —          | 257                   |
| "                               | 0.188                           | 256       | —          | 241                   |

Vergleicht man die Werte miteinander, so schliessen sich die osmotischen und Gefrierpunktsbestimmungen gut aneinander, mit den Leitfähigkeitswerten ist aber die Übereinstimmung nicht so durchgehend. Bei Chlorkalium, Chlorammonium, Calciumnitrat und Ferrocyankalium treffen die Zahlen fast vollkommen zusammen. Magnesiumsulfat aber und die anderen Chloride weichen ab, indem bei ersterem die Leitfähigkeit zu grosse, bei den anderen zu kleine  $i$ -Werte gegenüber den osmotischen und Gefrierpunktsbestimmungen geben. „Bei den jetzt schon so vielseitig erprobten Übereinstimmungen der elektrolytischen Theorie im grossen ganzen handelt es sich hier offenbar um eine nicht in Rechnung gezogene Nebenerscheinung.“ Als solche erwägen van't Hoff und Reicher einerseits, dass beim Magnesiumsulfat auch in verdünnten Lösungen möglicherweise noch Doppelmolekeln existieren, andererseits, dass Salze vom Typus des Calciumchlorids nicht nur in die Ionen  $\text{Ca} + 2\text{Cl}$ , sondern auch in die Ionen  $\text{CaCl} + \text{Cl}$  zerfallen können, wodurch aus der Leitfähigkeit ein falscher  $i$ -Wert erhalten werden muss, wenn nur die erste Art des Zerfalles berücksichtigt wird.

20. Entwicklung der Dissociationstheorie der Elektrolyte. Es wurde schon erwähnt, dass die ältere Theorie von Arrhenius nicht eben günstige Aufnahme gefunden hatte. Das mit allen gewohnten

Anschaungen in grellem Widerspruche stehende Ergebnis der Weiterentwicklung dieser Theorie war nur zu geeignet, die ablehnenden Urteile der Fernerstehenden über diese Theorie zu unterstützen, und es begann für den Autor der Theorie und seine wenigen derzeitigen Anhänger eine Periode lebhaftester Thätigkeit, welche sich einerseits auf die möglichst weitgehende Entwicklung der Konsequenzen jener Theorie und ihren Vergleich mit der Erfahrung, andererseits auf die Aufklärung von Schwierigkeiten und Missverständnissen richten musste, welche der Aufnahme der Theorie im Wege standen.

Eine solche weitgehende Konsequenz wurde alsbald von mir<sup>1)</sup> und fast gleichzeitig von M. Planck<sup>2)</sup> gezogen. Ist die „Aktivierung“ des Elektrolyts ein Dissociationsvorgang, und gelten nach van't Hoff für gelöste Stoffe die Gasgesetze, so musste die für Gase damals schon bekannte Formel für die Abhängigkeit des Dissociationsgrades vom Volum in unveränderter Gestalt auf die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyts von der Verdünnung Anwendung finden, und die rationelle Formel des „Verdünnungsgesetzes“ war gefunden.

Während der Versuch Plancks, den Schluss an der Erfahrung zu prüfen, an der für diesen Zweck ungeeigneten Beschaffenheit des ihm zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials scheiterte, hatte ich in der schon damals in ziemlich weitem Umfange untersuchten elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Säuren sehr brauchbare Unterlagen für entsprechende Rechnungen. Das Resultat war ein über alle Erwartung günstiges; die Dissociationsformel stellte nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ die Erscheinung in einem solchen Umfange dar, wie das bei Gasen nie möglich gewesen war.

Wenn auch die Ableitung der Dissociationsformel erst im dritten Bande dieses Werkes gegeben werden kann, so ist doch hier der Ort, die Ergebnisse der Prüfung der elektrolytischen Dissociationstheorie auch zahlenmässig darzulegen. Man gelangt unter Anwendung der für Gase gültigen Theorie auf binäre Elektrolyte, d. h. solche, die in zwei Ionen zerfallen, zu folgendem Ausdruck

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k.$$

Hier ist  $\alpha$  der Aktivitäts- oder Dissociationskoeffizient, d. h. der Bruchteil der dissociierten Molekeln, wenn die Gesamtzahl der ursprünglichen Molekeln zur Einheit genommen wird;  $v$  ist die Verdünnung,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 36. 1888; — ib. 2, 270. 1888; — ib. 3, 170 u. ff. 1889.

<sup>2)</sup> Wied. 34, 147. 1888.

d. h. das Volum, in welchem eine Grammmolekel des Elektrolyts enthalten ist, und  $k$  ist eine Konstante, die von der Natur der Säure, des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängig ist. Die Grösse  $\alpha$  wird wie früher durch das Verhältnis  $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$  der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung  $v$  zum Grenzwert derselben bei unendlicher Verdünnung bestimmt.

Zur Prüfung, wie weit diese Formel mit der Erfahrung stimmt, seien die empirischen Sätze über den Einfluss der Verdünnung (S. 653) wieder in Erinnerung gebracht. Es hatte sich ergeben, dass 1) die molekulare Leitfähigkeit aller Elektrolyte mit steigender Verdünnung einem Maximum zustrebt, dass 2) die Zunahme bei den binären Elektrolyten nach dem gleichen Gesetz erfolgt, dass 3) die Zunahme bei schlechten Leitern annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung ist, und dass 4) die Verdünnungen, bei welchen die Leitfähigkeiten zweier Säuren gleich sind, in konstantem Verhältnis stehen. Die Formel

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$$

ergibt nun folgendes. Lässt man die Verdünnung  $v$  (das Volum, in welchem ein Grammmolekulargewicht des Elektrolyts gelöst ist) ins unbegrenzte wachsen, so wird  $kv = \infty$  und daher auch  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \infty$ .

Da  $\alpha$  nicht unendlich, sondern höchstens gleich eins werden kann, muss  $1-\alpha = 0$ , oder  $\alpha = 1$  werden. Bei unbegrenzt wachsendem  $v$  nähert sich also die Dissociation der Vollständigkeit, und die molekulare Leitfähigkeit muss ihren Grenzwert erreichen. Damit ist 1) in Übereinstimmung mit der Erfahrung erledigt.

Punkt 2) erledigt sich gleichfalls unmittelbar, da das Gesetz der Dissociation von der Natur der Stoffe unabhängig ist, welche der Dissociation unterliegen; von der Natur der Stoffe hängt nur die Konstante  $k$  ab.

Wenn die Dissociation gering,  $\alpha$  also sehr klein ist, so ist  $1-\alpha$  nicht viel von der Einheit verschieden. Alsdann vereinfacht sich die Gleichung in  $\alpha^2 = kv$  oder  $\alpha = \sqrt{kv}$ , d. h. die Dissociation, und somit die molekulare Leitfähigkeit, ist der Quadratwurzel aus der Verdünnung  $v$  proportional, wie es die Erfahrung 3) gegeben hat.

Haben wir zwei verschiedene binäre Elektrolyte, so gelten für sie die Gleichungen

$$\frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} = k_1 v_1 \quad \text{und} \quad \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} = k_2 v_2.$$

Wählen wir nun 4) die Verdünnungen so, dass die Dissociationswerte und somit die molekularen Leitfähigkeiten<sup>1)</sup> gleich werden, so haben wir  $\alpha_1 = \alpha_2$  und somit

$$k_1 v_1 = k_2 v_2 \text{ oder } \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_2}{k_1},$$

d. h. die Verdünnungen  $v_1$  und  $v_2$ , bei welchen die Leitfähigkeiten gleich sind, stehen in einem konstanten, von dem absoluten Wert derselben unabhängigen Verhältnis  $\frac{k_2}{k_1}$ .

Wir sehen somit, dass die Anwendung der Dissociationstheorie auf die binären Elektrolyte zu allgemeinen Beziehungen führt, welche überall mit der Erfahrung übereinstimmen. Und zwar waren diese empirischen Gesetze festgestellt worden, lange bevor die Dissociationstheorie aufgestellt war, aus welcher sie sich mit Notwendigkeit ergeben.

Aber noch schärfer lässt sich die Prüfung gestalten, wenn man den Einfluss der Verdünnung auf die molekulare Leitfähigkeit experimentell bestimmt und die Werte in die Formel  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$  einsetzt.

Da  $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$  sich unmittelbar aus der Leitfähigkeit ergibt, so kann man, indem man die Werte einführt, die Konstante  $k$  für verschiedene Verdünnungen  $v$  berechnen und sich überzeugen, ob sie thatsächlich konstant bleibt. Nachstehend seien einige Beispiele gegeben; sie zeigen, dass über weite Gebiete die Formel ein scharfer Ausdruck der Erfahrung ist. Ich erwähne noch, dass diese Beispiele zuerst nicht von mir zur Bestätigung meiner Formel mitgeteilt wurden, sondern das Ergebnis einer Prüfung sind, welcher van't Hoff und Reicher die Formel unterzogen; sie haben die Einzelwerte der Konstante  $k$  nicht angegeben, sondern die aus dem Mittelwerte von  $k$  zurückberechneten molekularen Leitfähigkeiten.

| Essigsäure bei 14°. $\mu_\infty = 316$ . Log. $K = 5.25 - 10$ . |       |                 |                |
|-----------------------------------------------------------------|-------|-----------------|----------------|
| $v$                                                             | $\mu$ | 100 $m$ (beob.) | 100 $m$ (ber.) |
| 0.994                                                           | 1.27  | 0.402           | 0.42           |
| 2.02                                                            | 1.94  | 0.614           | 0.6            |
| 15.9                                                            | 5.26  | 1.66            | 1.67           |
| 18.1                                                            | 5.63  | 1.78            | 1.78           |
| 1500                                                            | 46.6  | 14.7            | 15.0           |
| 3010                                                            | 64.8  | 20.5            | 20.2           |
| 7480                                                            | 95.1  | 30.1            | 30.5           |
| 15000                                                           | 129   | 40.8            | 40.1           |

<sup>1)</sup> Eine kleine Einschränkung, welche hier zu machen ist, wird alsbald Erwähnung finden.



Essigsäure bei 19°.  $\mu_{\infty} = 385$ . Log. K = 5.337 — 10.

| $\gamma$           | $\mu$ | 100 m (beob.) | 100 m (ber.) |
|--------------------|-------|---------------|--------------|
| 9.269              | 4.69  | 1.4           | 1.49         |
| " .2               | 6.69  | 2             | 1.99         |
| " .2 <sup>2</sup>  | 9.38  | 2.8           | 2.8          |
| " .2 <sup>3</sup>  | 13.2  | 3.94          | 3.93         |
| " .2 <sup>4</sup>  | 18.6  | 5.54          | 5.52         |
| " .2 <sup>5</sup>  | 25.9  | 7.75          | 7.71         |
| " .2 <sup>6</sup>  | 35.9  | 10.7          | 10.7         |
| " .2 <sup>7</sup>  | 49.6  | 14.8          | 14.8         |
| " .2 <sup>8</sup>  | 67.4  | 20.1          | 20.3         |
| " .2 <sup>9</sup>  | 91.6  | 27.3          | 27.4         |
| " .2 <sup>10</sup> | 122   | 36.3          | 36.2         |

Buttersäure bei 14°.  $\mu_{\infty} = 305$ . Log. K = 5.214 — 10.

|      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 9.06 | 3.63 | 1.19 | 1.21 |
| 86.4 | 11.4 | 3.74 | 3.69 |
| 858  | 33.5 | 11   | 11.2 |
| 1740 | 47.1 | 15.4 | 15.5 |
| 4290 | 70.7 | 23.2 | 23.2 |

Buttersäure bei 19°.  $\mu_{\infty} = 327$ . Log. K = 5.274 — 10.

|                    |      |      |      |
|--------------------|------|------|------|
| 5.6                | 3.23 | 0.99 | 1.03 |
| " .2               | 4.69 | 1.43 | 1.44 |
| " .2 <sup>2</sup>  | 6.69 | 2.04 | 2.03 |
| " .2 <sup>3</sup>  | 9.44 | 2.88 | 2.86 |
| " .2 <sup>4</sup>  | 13.2 | 4.04 | 4.02 |
| " .2 <sup>5</sup>  | 18.5 | 5.66 | 5.64 |
| " .2 <sup>6</sup>  | 25.8 | 7.38 | 7.88 |
| " .2 <sup>7</sup>  | 35.7 | 10.9 | 11   |
| " .2 <sup>8</sup>  | 49.4 | 15.1 | 15.1 |
| " .2 <sup>9</sup>  | 67.1 | 20.5 | 20.7 |
| " .2 <sup>10</sup> | 90.1 | 27.5 | 28   |
| " .2 <sup>11</sup> | 121  | 36.8 | 36.9 |

Benzoesäure bei 19°.  $\mu_{\infty} = 307$ . Log. K = 5.921 — 10.

|                   |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|
| 43.89             | 18   | 5.85 | 5.87 |
| " .2              | 25.1 | 8.19 | 8.2  |
| " .2 <sup>2</sup> | 35   | 11.4 | 11.4 |
| " .2 <sup>3</sup> | 48.4 | 15.7 | 15.7 |
| " .2 <sup>4</sup> | 65.9 | 21.5 | 21.4 |
| " .2 <sup>5</sup> | 88.6 | 28.9 | 29   |
| " .2 <sup>6</sup> | 117  | 38.1 | 38.1 |
| " .2 <sup>7</sup> | 150  | 48.8 | 49   |

Shikimisäure bei 14°.  $\mu_{\infty} = 303$ . Log. K = 5.848 — 10.

|                   |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|
| 10.235            | 8.06 | 2.66 | 2.65 |
| " .2              | 11.4 | 3.76 | 3.73 |
| " .2 <sup>2</sup> | 15.9 | 5.25 | 5.23 |
| " .2 <sup>3</sup> | 22.3 | 7.36 | 7.31 |
| " .2 <sup>4</sup> | 32.2 | 10.7 | 10.2 |

| $\nu$                                                                  | $\mu$ | 100 m (beob.) | 100 m (ber.) |
|------------------------------------------------------------------------|-------|---------------|--------------|
| 10.235.2 <sup>s</sup>                                                  | 42.6  | 14.1          | 14.1         |
| „ .2 <sup>s</sup>                                                      | 57.9  | 19.1          | 19.3         |
| „ .2 <sup>7</sup>                                                      | 78.4  | 25.9          | 26.2         |
| „ .2 <sup>a</sup>                                                      | 105   | 34.6          | 34.8         |
| „ .474                                                                 | 138   | 44            | 43.8         |
| „ .941                                                                 | 166   | 54.6          | 55.2         |
| Ameisensäure bei 14°. $\mu_{\infty} = 330$ . Log. K = 6.296 — 10.      |       |               |              |
| 9.77                                                                   | 14.3  | 4.33          | 4.3          |
| 11.4                                                                   | 15.3  | 4.64          | 4.64         |
| 112                                                                    | 45.4  | 13.0          | 13.8         |
| 217                                                                    | 61.7  | 18.7          | 18.8         |
| 412                                                                    | 81.1  | 24.6          | 24.8         |
| 817                                                                    | 108   | 32.7          | 32.9         |
| 2050                                                                   | 154   | 46.7          | 46.5         |
| 4110                                                                   | 193   | 58.5          | 58.2         |
| 8160                                                                   | 231   | 70            | 69.8         |
| Monochloressigsäure bei 14°. $\mu_{\infty} = 311$ . Log. K = 7.2 — 10. |       |               |              |
| 20                                                                     | 51.6  | 16.6          | 16.3         |
| 205                                                                    | 132   | 42.3          | 43           |
| 408                                                                    | 170   | 54.7          | 54.3         |
| 2060                                                                   | 251   | 80.6          | 80.1         |
| 4080                                                                   | 274   | 88.1          | 88           |
| 10100                                                                  | 295   | 94.8          | 94.4         |
| 20700                                                                  | 300   | 96.3          | 97.1         |

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung ausgezeichnet zu nennen, und die Formel hat sich auch quantitativ völlig bewährt. In der Folge ist zu anderen Zwecken noch eine grosse Anzahl (gegen 400) anderer Säuren untersucht worden, wodurch die Formel eine sehr umfangreiche Prüfung erfahren hat; sie hat diese Prüfung sehr gut bestanden.

**21. Das Gesetz von Kohlrausch und die Dissociationstheorie.**  
Wie erwähnt, ist das Gesetz von Kohlrausch nicht allgemein gültig. Bei mittleren Konzentrationen fügen sich nur die aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Neutralsalze, sowie einige starke einbasische Säuren und einsäurige Basen; die Salze vom Typus  $A''B^3$  und  $A^3B^-$ , und noch mehr die vom Typus  $A''B^-$ , weichen stark, und die schwächeren Säuren und Basen hoffnungslos vom Gesetz ab. Es ist demnach noch ein Umstand für die Leitfähigkeit massgebend, welcher in die Überlegungen nicht aufgenommen worden ist, die zur Idee der unabhängigen Wanderung der Ionen geführt haben. Dieser Umstand liegt in der stillschweigenden Voraussetzung, dass die Ionen aller Molekeln des Elektrolyts sich am Transport der Elektrizitätsmengen beteiligen; wir haben gegenwärtig genügende Gründe zur Annahme, dass dies im allgemeinen

nicht der Fall ist, und dass nur ein Teil der Molekeln, den wir mit  $\alpha$  bezeichnet haben, seine Ionen transportbereit hält oder dissociiert ist.

Statt daher das Gesetz von Kohlrausch in der Form  $\mu = u + v$  auszusprechen, wo  $\mu$  die molekulare Leitfähigkeit bedeutet und  $u$  und  $v$  die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen sind, müssen wir mit Rücksicht darauf, dass nur der dissociierte Bruchteil  $\alpha$  sich an der Leitung beteiligt, das Gesetz schreiben

$$\mu = \alpha(u + v).$$

Die Formel geht in die von Kohlrausch über, wenn  $\alpha = 1$  wird, d. h. bei unbegrenzter Verdünnung. Experimentell ist von Kohlrausch in der That festgestellt worden, dass sein Gesetz bei sehr grosser Verdünnung auch Stoffe, wie die Salze  $A'B^3$  und  $A''B''$  umfasst, welche sich bei grösserer Konzentration demselben entziehen. Ferner können Stoffe, bei welchen  $\alpha$  sehr weit von eins abweicht, nicht dem älteren Gesetz gehorchen, wie sich dies z. B. an den Halogenverbindungen des Kadmiums, an Essigsäure, Ammoniak und ähnlichen Stoffen gezeigt hat, da bei den noch erreichbaren höchsten Verdünnungen  $\alpha$  noch nicht praktisch gleich eins gesetzt werden kann.

**22. Bestimmung der Grenzwerte.** Es entsteht nun die Frage, ob und wie bei solchen Stoffen, die von der vollständigen Dissociation auch bei den äussersten Verdünnungen, die noch genaue Messungen gestatten, weit entfernt sind, die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit bestimmt werden können. Da diese Grenzwerte die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen sind, so kommt die Aufgabe darauf zurück, ob bei der Unmöglichkeit, die Summe für sich zu ermitteln, die Summanden einzeln ermittelt werden können. Diese Aufgabe ist in den bisher bekannten Fällen stets zu lösen gewesen. Die Lösung beruht darauf, dass bisher jedes bekannte Ion mit einem passenden anderen Ion zu einem Salz verbunden werden kann, welches bei erreichbaren Verdünnungen praktisch vollständig dissociiert ist.

Die Ionen, deren Verbindungen Neigung zur Bildung von Verbindungen geringer Dissociation haben, sind Wasserstoff, Hydroxyl und einige Schwermetalle, wie Kadmium und Quecksilber. Dagegen kennt man keine Verbindung der positiven Ionen Kalium, Natrium, Lithium, sowie der negativen Ionen  $NO^3$ ,  $ClO^3$ ,  $ClO^4$ , mit irgend welchen anderen Ionen, welche nicht schon in mässiger Verdünnung der vollständigen Dissociation nahe sind. Findet man somit ein Anion, dessen Wasserstoffverbindung wenig dissociiert, also eine schwache Säure ist, so braucht man das Wasserstoffion nur durch Natrium zu ersetzen, d. h. das Natriumsalz der Säure herzustellen, um die Möglichkeit zu haben, den

Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit dieser Verbindung zu bestimmen, und durch Abzug des dem Natrium zukommenden Wertes die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions zu haben. Ebenso sind alle Nitrate, auch die sehr schwachen Basen, der vollständigen Dissociation so nahe, dass ihr Grenzwert und durch Abzug der Wanderungsgeschwindigkeit des Ions  $\text{NO}^3$  auch die Wanderungsgeschwindigkeit des fraglichen Kations leicht bestimmt werden kann. Für schwache Basen eignet sich auch sehr gut die Salzsäure, doch sind einzelne Fälle, wie Chlorkadmium und Quecksilberchlorid bekannt, wo die Chlorverbindung wenig dissociiert ist, während das Nitrat es sehr vollständig ist.

Diese Thatsache der sehr weitgehenden Dissociation der Natriumsalze und der Nitrate (sowie der meisten Chloride) ergibt sich einerseits aus den Molekulargewichtsbestimmungen, in den Lösungen, anderseits aus dem Gang der Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung, der stets von  $v = 1000$  l ab die praktische Erreichung des asymptotischen Endwertes erkennen lässt (vgl. S. 645).

Hierdurch kommt die Aufgabe, den Grenzwert einer schwachen Säure zu bestimmen, darauf zurück, dass man den Grenzwert des Natriumsalzes bestimmt und durch Abzug der Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums die des Anions ermittelt. Fügt man zu dieser die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, so ergibt die Summe beider den gesuchten Grenzwert der Säure. Für schwache Basen bestimmt man den Grenzwert des Nitrats, subtrahiert die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions  $\text{NO}^3$  und addiert die des Hydroxyls.

**23. Numerische Werte.** Für die Überföhrungszahl des Natriums im Chlornatrium fand im Mittel Hittorf bei grosser Verdünnung 0.380. Der Grenzwert der Leitfähigkeit ist nach Kohlrausch bei  $18^\circ$  102.8, folglich ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums 39.1, die des Chlors 63.7. Natriumnitrat hat die Zahlen 0.387 und 97.4, giebt also  $\text{Na} = 37.7$  und  $\text{NO}^3 = 59.7$ . Chlorkalium hat 0.491 und 121.6 und giebt  $\text{K} = 59.7$ ,  $\text{Cl} = 61.9$ . Kaliumnitrat hat 0.503 und 121.5, also  $\text{K} = 61.1$ ,  $\text{NO}^3 = 60.4$ . Kaliumjodid hat 0.508 und 121.6, also  $\text{K} = 61.8$  und  $\text{J} = 59.8$ . Silbernitrat hat 0.474 und 107.7, also  $\text{Ag} = 51.0$  und  $\text{NO}^3 = 56.7$ . Chlorammonium hat 0.492 und 121.3, also  $\text{NH}^4 = 59.7$  und  $\text{Cl} = 61.6$ . Wir haben somit aus Hittorfs und Kohlrauschs Zahlen bei  $18^\circ$

|                           |                   |                    |                      |
|---------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|
| $\text{Na} = 39.1$        | $\text{K} = 59.7$ | $\text{Cl} = 63.7$ | $\text{NO}^3 = 59.7$ |
| 37.7                      | 61.1              | 61.9               | 60.4                 |
|                           | 61.8              | 61.6               | 56.7                 |
| Mittel $\text{Na} = 38.4$ | $\text{K} = 60.9$ | $\text{Cl} = 62.4$ | $\text{NO}^3 = 58.9$ |

Für 25° ergeben sich die ähnlich berechneten Werte

$$\text{Na} = 44.8 \quad \text{K} = 70.3 \quad \text{Cl} = 72.0 \quad \text{NO}^3 = 67.8.$$

Diese Beobachtungen zeigen, dass ziemlich grosse Abweichungen für die Wanderungsgeschwindigkeiten infolge ungünstiger Häufung von Versuchsfehlern nicht zu vermeiden sind. Zuverlässigere Zahlen erhält man aus den mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen von Loeb und Nernst<sup>1)</sup>, welche an acht Silbersalzen bei 25° folgende Werte fanden:

| Salz                                             | Überführungszahl |             | Wanderungsgeschwindigkeit |      |
|--------------------------------------------------|------------------|-------------|---------------------------|------|
|                                                  | $\mu_{\infty}$   | des Silbers | des Silbers               |      |
| AgNO <sup>3</sup>                                | 124.2            | 0.477       |                           | 59.2 |
| AgClO <sup>3</sup>                               | 117.2            | 0.499       |                           | 58.5 |
| AgClO <sup>4</sup>                               | 120.8            | 0.486       |                           | 58.7 |
| AgSO <sup>4</sup> C <sup>3</sup> H <sup>5</sup>  | 95.6             | 0.615       |                           | 58.8 |
| AgSO <sup>4</sup> C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> | 95.8             | 0.614       |                           | 58.8 |
| AgSO <sup>4</sup> C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>  | 91.8             | 0.658       |                           | 59.6 |
| AgSO <sup>4</sup> C <sup>9</sup> H <sup>11</sup> | 84.2             | 0.707       |                           | 59.5 |
| AgC <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>   | 95.6             | 0.624       |                           | 59.7 |

Der Mittelwert Ag = 59.1 ist in hohem Grade sicher. Aus ihm ergibt sich NO<sup>3</sup> = 65.1, ClO<sup>3</sup> = 58.1. Für Kaliumnitrat habe ich den Grenzwert 135.7 gefunden, woraus K = 70.6 folgt. Nach Kohlrausch hat KCl den Grenzwert 140.4, woraus Cl = 69.8 sich ergibt. Ich fand die naheliegenden Zahlen 141.2 und 70.6. Aus NaNO<sup>3</sup> = 113.7 folgt Na = 48.6, aus NaCl = 120.0 folgt Na = 49.8; wir nehmen das Mittel Na = 49.2. Wiewohl diesen Zahlen wohl noch eine Unsicherheit von etwa einer Einheit anhaftet, ziehen wir sie den oben erhaltenen vor, die noch unsicherer sind, und legen sie den künftigen Rechnungen zu Grunde

$$\text{Ag} = 59.1$$

$$\text{NO}^3 = 65.1, \quad \text{ClO}^3 = 58.1$$

$$\text{K} = 70.6, \quad \text{Na} = 49.2, \quad \text{Cl} = 70.2$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs lässt sich nicht sicher bestimmen, da der Grenzwert der starken Säuren wegen der Unreinheit des destillierten Wassers nicht gut zu beobachten ist. Nach wahrscheinlichster Schätzung setze ich ihn auf 325 bei 25°

$$\text{H} = 325.$$

**24. Allgemeine Gesetzmässigkeiten bezüglich der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.** Bei den Zahlenwerten der Wanderungsgeschwindigkeiten sind Regelmässigkeiten nur in dem Sinne zu erwarten, dass ihre Reihenfolge mit irgend welchen anderen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht werden kann. Denn da die Wanderungs-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 948. 1888.

geschwindigkeiten von der Temperatur in verschiedenem Masse beeinflusst werden, und zwar so, dass kleine Werte mit steigender Temperatur schneller wachsen, als grosse, so treten sich die Zahlen bei steigender Temperatur immer näher, und das Verhältniss irgend zweier Geschwindigkeiten nähert sich der Einheit. Dadurch wird naturgemäss ein zahlenmässiger Vergleich von Unterschieden oder Verhältnissen von Wanderungsgeschwindigkeiten unstatthaft, da innerhalb gewisser Grenzen durch passende Wahl der Temperatur beliebige Unterschiede oder Verhältnisse gefunden werden können.

Zur Untersuchung der Beziehungen, welche die Ionengeschwindigkeiten aufweisen, ist es aus diesem Grunde nicht notwendig, die Werte derselben vollständig zu berechnen; es genügt, die Leitfähigkeiten der Verbindungen der zu vergleichenden Ionen mit einem und demselben anderen Ion zu vergleichen, da nach dem Gesetz von Kohlrausch die Unterschiede der Leitfähigkeit von dem gemeinsamen Ion nicht abhängen. Man hat nur darauf acht zu geben, dass gleiche Temperatur und Konzentration vorliegen. Denn da die Verdünnungskurven analoger Salze sich nicht schneiden, so gilt die Reihenfolge, welche man bei irgend einer (nicht zu grossen) Konzentration gefunden hat, für alle anderen Konzentrationen.

Von allen Ionen wandert am schnellsten der Wasserstoff mit etwa 325 bei 25°; das nächst schnellste Ion ist Hydroxyl mit rund 170 bei gleicher Temperatur.

An diese schliessen sich in weitem Abstände die Kationen K, NH<sup>4</sup>, Rb, Cs und die Anionen Cl, Br, J, ClO<sup>4</sup>, ClO<sup>3</sup>, NO<sup>3</sup>, beide mit etwa 70, welche Werte für andere Ionen beiderseits stark abnehmen können. Bis jetzt betragen die kleinsten beobachteten Werte der Wanderungsgeschwindigkeit etwa 17 bis 20 Einheiten bei sehr zusammengesetzten Ionen, welche 50 oder 60 Atome enthalten. Soviel sich übersehen lässt, liegt in der Nähe dieser Zahl ein Grenzwert für das Minimum der Wanderungsgeschwindigkeit, da eine erhebliche Vermehrung der Anzahl der Atome in diesen Gebieten nur ganz geringe Änderungen in der Wanderungsgeschwindigkeit hervorruft, doch lässt sich naturgemäss eine solche Behauptung nicht mit völliger Sicherheit aussprechen. Dieser Grenzwert ist, wie Bredig<sup>1)</sup> fand, für Kationen wie für Anionen nicht wesentlich verschieden.

Was nun die elementaren Ionen anlangt, so lässt sich eine Beziehung zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und dem Atomgewicht

---

<sup>1)</sup> Dissert. Leipzig 1893.

derart erkennen, dass beide in gleichem Sinne sich ändern. Demgemäss ist in jeder Reihe verwandter Elemente das Element mit dem kleinsten Atomgewicht das langsamste. Dies bestätigt sich an den Reihen F, Cl, Br, J; Li, Na, K, Cs; Be (?), Mg, Ca, Sr, Ba; Al, Cr. Dabei gilt die Regel, dass namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden sind, verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell.

Die Unterschiede und Übereinstimmungen, welche den elementaren Ionen zukommen, bleiben in den Verbindungen derselben nicht erhalten<sup>1)</sup>. Während Chlor, Brom und Jod gleiche Geschwindigkeit haben, wandern die Ionen  $\text{ClO}^3$ ,  $\text{BrO}^3$  und  $\text{JO}^3$  zunehmend langsamer; ebenso wandert  $\text{JO}^4$  langsamer als  $\text{ClO}^4$ . Das Ion  $\text{SO}^4$  ist schneller als  $\text{SeO}^4$ , während nach der oben angegebenen Regel, die in diesem Falle allerdings noch nicht geprüft worden ist, S schneller wandern sollte, als Se. Ferner wandert  $\text{WO}^4$  langsamer als  $\text{MO}^4$ . Bei ähnlich zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Ionen wandert also das mit dem schwereren Element langsamer.

In manchen Fällen wirkt Sauerstoff beschleunigend. So wandert  $\text{ClO}^4$  schneller als  $\text{ClO}^3$ , ebenso  $\text{JO}^4$  schneller als  $\text{JO}^3$ ; das gleiche gilt für  $\text{SO}^3$  und  $\text{SO}^4$ . Eine ganz besonders beschleunigende Wirkung hat Schwefel; das Ion der Thiosulfate,  $\text{S}^2\text{O}^3$ , wandert bedeutend schneller, als das der Sulfate,  $\text{SO}^4$ , und ebenso ist das Ion der Tetrathionate  $\text{S}^4\text{O}^6$  dem der Dithionate  $\text{S}^2\text{O}^6$  stark überlegen. Den mechanischen Vorstellungen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit durch eine Art Reibung der Ionen im Wasser bestimmt werden soll, werden durch diesen Umstand bedeutende Schwierigkeiten in den Weg gelegt, da man sich kaum eine Anschauung davon machen kann, wie in diesen Fällen durch die Anhäufung von Atomen im Ion die Reibung vermindert werden soll.

Im übrigen kann man allerdings die Regel aussprechen, dass zusammengesetztere Ionen in den meisten Fällen langsamer wandern, als einfachere. Besonders klar ist dies an den Ionen organischer Säuren zu Tage getreten.

**25. Fortsetzung.** Organische Anionen. Einfachere Verhältnisse als die anorganischen Anionen zeigen die organischen. Ich stelle nachfolgend eine Tabelle nach eigenen Messungen<sup>2)</sup> zusammen.

<sup>1)</sup> Bredig, Dissert. Leipzig 1892.

<sup>2)</sup> Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 2, 840. 1888. Die im Original gegebenen Zahlenwerte sind infolge der genaueren Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums verbessert.

## Wanderungsgeschwindigkeit negativer Ionen.

|                                   |                                                             | $u$  | $d$  |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------|------|------|
| 1. Ameisensäure                   | $\text{CHO}^{\pm}$                                          | 51.2 | 10.3 |
| 2. Essigsäure                     | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 38.4 | 9.5  |
| 3. Propionsäure                   | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 34.3 | 10.2 |
| 4. Buttersäure                    | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 30.7 | 10.0 |
| 5. Isobuttersäure                 | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 30.9 | 10.5 |
| 6. Valeriansäure                  | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 28.8 | 9.8  |
| 7. Kapronsäure                    | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 27.4 | 9.6  |
| 8. Akrylsäure                     | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 34.8 | 10.7 |
| 9. $\alpha$ -Krotonsäure          | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 32.0 | 9.8  |
| 10. $\beta$ -Krotonsäure          | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 32.2 | 9.6  |
| 11. Angelikasäure                 | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 39.4 | 9.7  |
| 12. Tiglinsäure                   | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 39.6 | 9.4  |
| 13. Hydrosorbinsäure              | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 28.8 | 10.3 |
| 14. Tetrolsäure                   | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 35.7 | 10.0 |
| 15. Monochloressigsäure           | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{ClO}^{\pm}$              | 37.3 | 11.2 |
| 16. Dichloressigsäure             | $\text{C}^{\pm}\text{HCl}^{\pm}\text{O}^{\pm}$              | 35.4 | 9.9  |
| 17. Trichloressigsäure            | $\text{C}^{\pm}\text{Cl}^{\pm}\text{O}^{\pm}$               | 32.8 | 9.6  |
| 18. $\alpha$ -Chlorisokrotonsäure | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{ClO}^{\pm}$              | 31.9 | 10.8 |
| 19. $\beta$ -Chlorkrotonsäure     | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{ClO}^{\pm}$              | 31.9 | 10.6 |
| 20. $\beta$ -Chlorisokrotonsäure  | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{ClO}^{\pm}$              | 31.7 | 10.5 |
| 21. Glykolsäure                   | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 37.6 | 10.7 |
| 22. Milchsäure                    | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 32.9 | 10.2 |
| 23. Trichlormilchsäure            | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{Cl}^{\pm}\text{O}^{\pm}$ | 28.4 | 9.2  |
| 24. Brenzschleimsäure             | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 33.5 | 10.8 |
| 25. Benzoesäure                   | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 31.0 | 9.3  |
| 26. o-Toluylsäure                 | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 29.9 | 10.0 |
| 27. m-Toluylsäure                 | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 30.0 | 10.0 |
| 28. p-Toluylsäure                 | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 29.6 | 10.4 |
| 29. $\alpha$ -Toluylsäure         | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 29.8 | 9.9  |
| 30. o-Chlorbenzoesäure            | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{ClO}^{\pm}$              | 30.8 | 10.5 |
| 31. m-Brombenzoesäure             | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{BrO}^{\pm}$              | 30.7 | 10.0 |
| 32. o-Amidobenzoesäure            | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{NO}^{\pm}$               | 31.0 | 10.3 |
| 33. m-Amidobenzoesäure            | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{NO}^{\pm}$               | 29.9 | 9.6  |
| 34. o-Nitrobenzoesäure            | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{NO}^{\pm}$               | 29.8 | 9.7  |
| 35. p-Nitrobenzoesäure            | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{NO}^{\pm}$               | 30.1 | 9.0  |
| 36. Anissäure                     | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 38.6 | 9.4  |
| 37. Zimmtsäure                    | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 27.3 | 9.5  |
| 38. Tropasäure                    | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 29.1 | 9.6  |
| 39. Phenylpropionsäure            | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 27.5 | 9.7  |
| 40. Mandelsäure                   | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 28.3 | 10.4 |
| 41. Phenylglykolsäure             | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{O}^{\pm}$                | 28.6 | 10.1 |
| 42. Succinursäure                 | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{N}^{\pm}\text{O}^{\pm}$  | 26.6 | 9.9  |
| 43. Phtalursäure                  | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{N}^{\pm}\text{O}^{\pm}$  | 24.6 | 10.2 |
| 44. Phtalanilsäure                | $\text{C}^{\pm}\text{H}^{\pm}\text{NO}^{\pm}$               | 24.3 | 10.3 |

Die für die Wanderungsgeschwindigkeiten der negativen Ionen erhaltenen Zahlen berechtigen zu folgenden Schlüssen:



## Isomere Ionen wandern gleich schnell.

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| { 4. Buttersäure                    | 30.7 |
| { 5. Isobuttersäure                 | 30.9 |
| { 9. $\alpha$ -Krotonsäure          | 32.0 |
| { 10. $\beta$ -Krotonsäure          | 32.2 |
| { 11. Angelikasäure                 | 29.4 |
| { 12. Tiglinsäure                   | 29.6 |
| { 18. $\alpha$ -Chlorisokrotonsäure | 31.9 |
| { 19. $\beta$ -Chlorkrotonsäure     | 31.9 |
| { 20. $\beta$ -Chlorisokrotonsäure  | 31.7 |
| { 26. o-Toluylsäure                 | 29.9 |
| { 27. m-Toluylsäure                 | 30.0 |
| { 28. p-Toluylsäure                 | 29.6 |
| { 29. $\alpha$ -Toluylsäure         | 29.8 |
| { 32. o-Amidobenzoesäure            | 31.0 |
| { 33. m-Amidobenzoesäure            | 29.9 |
| { 34. o-Nitrobenzoesäure            | 29.8 |
| { 35. p-Nitrobenzoesäure            | 30.1 |
| { 36. Anissäure                     | 28.6 |
| { 40. Mandelsäure                   | 28.3 |
| { 41. Phenylglykolsäure             | 28.0 |
| { 37. Zimmtsäure                    | 27.3 |
| { 38. Tropasäure                    | 27.1 |

Diese Regel scheint von grosser Allgemeinheit zu sein. Sie zeigt, dass die Widerstände, welche die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren, jedenfalls von der Anordnung der zusammensetzenden Atome, also wohl auch von der Form der Molekeln in weitem Masse unabhängig sind. Es wäre nicht der Wahrscheinlichkeit entsprechend, wenn man diese Unabhängigkeit als eine vollkommene ansähe; bei sehr sorgfältiger Messung werden sich voraussichtlich kleine konstante Unterschiede entdecken lassen. Dieselben sind aber jedenfalls so gering, dass sie für unseren nächsten Zweck, die Bestimmung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit der Säuren, gar nicht in Frage kommen.

Mit zunehmender Anzahl der im Ion enthaltenen Atome nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab. Dies macht sich zunächst bei homologen Verbindungen geltend:

|                    |      | Diff. |
|--------------------|------|-------|
| 1. Ameisensäure    | 51.2 | 12.8  |
| 2. Essigsäure      | 38.4 | 4.1   |
| 3. Propionsäure    | 34.8 | 3.5   |
| 4. 5. Buttersäuren | 30.8 | 2.0   |
| 6. Valeriansäure   | 28.8 | 1.4   |
| 7. Kapronsäure     | 27.4 |       |

|                                  |      |     |
|----------------------------------|------|-----|
| 8. Akrylsäure                    | 34.8 | 2.7 |
| 9. 10. Krotonsäure               | 32.1 | 2.6 |
| 11. 12. Angelika- u. Tiglinsäure | 29.5 | 0.7 |
| 13. Hydrosorbinsäure             | 28.8 |     |
| 21. Glykolsäure                  | 37.6 | 4.7 |
| 22. Milchsäure                   | 32.9 |     |
| 25. Benzoesäure                  | 31.0 | 1.2 |
| 26—29. Toluylsäuren              | 29.4 |     |

Die Unterschiede für je  $\text{CH}^2$  sind beigeschrieben. Man sieht alsbald, dass sie keineswegs konstant sind, sondern um so kleiner werden, je zusammengesetzter die Ionen sind, und je langsamer sie daher wandern. Bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit sind auch die Unterschiede der Homologen nahezu gleich.

Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei den einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist. So vermindert sich, wenn Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird, die Wanderungsgeschwindigkeit:

|                     |      | Diff.                |
|---------------------|------|----------------------|
| Essigsäure          | 38.4 | 1.1                  |
| Monochloressigsäure | 37.3 | $3.0 = 2 \times 1.5$ |
| Dichloressigsäure   | 35.4 | $5.6 = 3 \times 1.9$ |
| Trichloressigsäure  | 32.8 |                      |

und der Unterschied scheint mit wachsender Zahl der Chloratome relativ zuzunehmen. Aber schon bei der Milchsäure wird der Unterschied kleiner:

|                    |      | Diff.                |
|--------------------|------|----------------------|
| Milchsäure         | 32.9 | $4.5 = 3 \times 1.5$ |
| Trichlormilchsäure | 28.4 |                      |

und bei der Krotonsäure ist er fast verschwunden:

|                  |      |
|------------------|------|
| Krotonsäure      | 32.1 |
| Chlorkrotonsäure | 31.8 |

Auch die gechlorten und gebromten Benzoesäuren lassen kaum einen Einfluss des Substituenten mehr erkennen:

|                    |      |
|--------------------|------|
| Benzoesäure        | 31.0 |
| o-Chlorbenzoesäure | 30.8 |
| m-Brombenzoesäure  | 30.7 |

Der Eintritt von Hydroxyl für Wasserstoff vermindert ein wenig die Geschwindigkeit<sup>1)</sup>:

|              |      |                  |      | Diff. |
|--------------|------|------------------|------|-------|
| Essigsäure   | 38.4 | Glykolsäure      | 37.6 | 0.8   |
| Propionsäure | 34.3 | Milchsäure       | 32.9 | 1.4   |
| Toluylsäuren | 29.8 | Mandelsäure etc. | 28.3 | 1.5   |

Ebenso wirkt die Amid- und Nitrogruppe verlangsamend, was mit der grösseren Zahl der Atome zusammenhängt:

<sup>1)</sup> In einzelnen Fällen scheint Hydroxyl die Geschwindigkeit zu vermehren.

|                     |      |
|---------------------|------|
| Benzoessäure        | 31.0 |
| Nitrobenzoessäuren  | 30.1 |
| m-Amidobenzoessäure | 29.9 |

Durch den Austritt von Wasserstoff erhöht sich die Geschwindigkeit etwas:

|               |      |                    |      | Diff. |
|---------------|------|--------------------|------|-------|
| Propionsäure  | 34.3 | Akrylsäure         | 34.8 | 0.5   |
| Buttersäuren  | 30.8 | Krotonsäuren       | 32.1 | 1.3   |
| Valeriansäure | 28.8 | Angelikasäure      | 29.5 | 0.7   |
| Kapronsäure   | 27.4 | Hydrosorbinsäure   | 28.8 | 1.4   |
| Krotonsäuren  | 32.1 | Tetrolsäure        | 35.7 | 3.6   |
| Zimmtsäuren   | 27.2 | Phenylpropionsäure | 27.5 | 0.3   |

Die Differenzen sind einigermaßen verschieden, was sich daraus erklärt, dass in ihren kleinen Werten sich sämtliche Versuchsfehler konzentriert haben.

Im übrigen hängt, sowie die Zahl der Atome im Anion mehr als etwa 12 beträgt, die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Anzahl ab, und zwar in der schon früher hervorgehobenen Weise, dass die Unterschiede um so geringer ausfallen, je grösser die Gesamtzahl ist. Zwischen der Benzoessäure, welche 14 Atome enthält, und der Phtalanilsäure, welche deren 28 enthält, ist nur ein Unterschied von 6.7 Einheiten vorhanden, während zwischen Ameisensäure und Benzoessäure der Sprung 22.2 Einheiten beträgt. Trägt man daher die Zahl der Atome als Abscissen, die Wanderungsgeschwindigkeit als Ordinaten ein, so erhält man eine nach der Abscissenaxe konvex und parallel derselben asymptotisch verlaufende Kurve, welche über etwa 12 Atome hinaus mit einer Sicherheit von etwa  $\pm 1$  bis 2 Einheiten die Wanderungsgeschwindigkeiten unbekannter Ionen aus der Zahl ihrer Atome zu schätzen gestattet.

Diesem Schema schliessen sich von den bekannten Stoffen nur die Sulfosäuren nicht an, indem der Schwefel eine auffällige Beschleunigung der Ionenbewegung bewirkt (S. 677). Doch ist über die schwefelhaltigen Säuren bisher zu wenig bekannt, als dass sich eine Regel aufstellen liesse.

**26. Organische Kationen.** Über die zusammengesetzten Kationen der organischen Chemie besitzen wir eine sehr sorgfältige und ausführliche Arbeit von G. Bredig<sup>1)</sup>, aus welcher sich ein viel mannigfaltigeres Verhalten ergab, als es bei den Anionen beobachtet worden war. Aus den Beobachtungen sei zunächst die nachstehende Übersichtstabelle mitgeteilt, welche die Leitfähigkeit der Chlorhydride der bezeichneten Basen bei 25° und dem Volum 1281 enthält.

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Schlüsse, die ich im wesentlichen in Bredigs eigener Darstellung mitteile.

<sup>1)</sup> Dissert. Leipzig 1892. Wird in der Ztschr. f. ph. Ch. 1893 abgedruckt werden.



| 9-Cumidin   | $N C^9 H^{14}$          | 91.8 | Chinolin<br>Isochinolin<br>Methyläthyl-<br>anilin | $N C^9 H^{14}$<br>$N C^9 H^{14}$<br>$N C^9 H^{14}$ | 97.3<br>97.2<br>92.9 | Triäthylpheno-<br>nylammonium<br>Triäthylallyl-<br>ammonium<br>Triäthylpropyl-<br>ammonium<br>Chinolinmethy-<br>lat<br>Isochinolinme-<br>thylat<br>Dimethyläthylphenyl-<br>ammonium | $N C^9 H^{14}$<br>$N C^9 H^{14}$<br>$N C^9 H^{14}$<br>$N C^9 H^{14}$<br>$N C^{10} H^{10}$<br>$N C^{10} H^{10}$<br>$N C^{10} H^{10}$ | 94.8<br>97.0<br>94.2<br>92.2<br>99.0<br>99.0<br>95.4 |
|-------------|-------------------------|------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|             |                         |      | Ch'nalidin                                        | $N C^{10} H^{10}$                                  | 92.6                 | Triäthylisobutyl-<br>ammonium<br>Triäthylisoamyl-<br>ammonium<br>Trimethyl- $\alpha$ -naphthyl-<br>ammonium<br>Trimethyl- $\beta$ -naphthyl-<br>ammonium                            | $N C^{10} H^{10}$<br>$N C^{11} H^{10}$<br>$N C^{11} H^{10}$<br>$N C^{12} H^{10}$<br>$N C^{12} H^{10}$                               | 91.9<br>88.7<br>93.0<br>93.1                         |
|             |                         |      | Morphin<br>Rechts }<br>Links } Cocain             | $N C^{11} H^{10} O^3$<br>$N C^{11} H^{10} O^3$     | 85.7<br>85.9<br>86.4 | Morphinmethylat                                                                                                                                                                     | $N C^{12} H^{10} O^3$                                                                                                               | 86.6                                                 |
|             |                         |      | Codein                                            | $N C^{12} H^{12} O^3$                              | 86.1                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
|             |                         |      | Cinchonin                                         | $N^2 C^{10} H^{10} O$                              | 86.8                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
|             |                         |      | Cinchonidin                                       | $N^2 C^{10} H^{10} O$                              | 84.8                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
|             |                         |      | Chinin                                            | $N^2 C^{10} H^{10} O^3$                            | 83.9                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
|             |                         |      | Strychnin                                         | $N^2 C^{11} H^{11} O^3$                            | 86.6                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
|             |                         |      | Brucein                                           | $N^2 C^{12} H^{12} O^3$                            | 83.9                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
|             |                         |      |                                                   |                                                    |                      | Strychninathylat                                                                                                                                                                    | $N^2 C^{12} H^{12} O^3$                                                                                                             | 85.9                                                 |
|             |                         |      |                                                   |                                                    |                      | Strychninbrom-<br>äthylum                                                                                                                                                           | $N^2 C^{12} H^{12} O^3 Br$                                                                                                          | 86.5                                                 |
|             |                         |      |                                                   |                                                    |                      | Bruceinathylat                                                                                                                                                                      | $N^2 C^{12} H^{12} O^4$                                                                                                             | 84.2                                                 |
|             |                         |      |                                                   |                                                    |                      | Bruceinbrom-<br>äthylum                                                                                                                                                             | $N^2 C^{12} H^{12} O^4 Br$                                                                                                          | 84.4                                                 |
|             |                         |      |                                                   |                                                    |                      | Bruceinisoamylat                                                                                                                                                                    | $N^2 C^{12} H^{12} O^4$                                                                                                             | 83.8                                                 |
|             |                         |      | Akonitin                                          | $N C^{20} H^{20} O^{12}$                           | 79.5                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
| 9-Cumidin   | $N C^9 H^{14}$          | 91.8 |                                                   |                                                    |                      |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
| Menthylamin | $N C^{10} H^{12}$       | 88.7 |                                                   |                                                    |                      |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
| Phenokoll   | $N^2 C^{10} H^{10} O^3$ | 88.7 |                                                   |                                                    |                      |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |
|             |                         |      | Diisoamylamin                                     | $N O^{10} H^{14}$                                  | 86.9                 |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                      |

Einfluss der Addition von  $\text{CH}^2$ . Sucht man aus obiger Tabelle II, ohne in derselben Vertikalreihe zu bleiben, lediglich nach der Bruttoformel den Unterschied für einen Zuwachs von  $\text{CH}^2$ , so stösst man bald auf scheinbare Widersprüche:

|                                              |             |                                                           | Unterschied |                     |
|----------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------|-------------|---------------------|
|                                              | $\mu_{128}$ |                                                           | $\mu_{128}$ | für $\text{CH}^2$ : |
| Dimethylanilin $\text{NC}^8\text{H}^{12}$    | 96.3        | Methyläthylanilin $\text{NC}^8\text{H}^{14}$              | 92.9        | + 3.4               |
|                                              |             | Trimethylphenylammonium $\text{NC}^9\text{H}^{14}$        | 97.0        | — 0.7               |
| Methyläthylanilin $\text{NC}^9\text{H}^{14}$ | 92.9        | Diäthylanilin $\text{NC}^{10}\text{H}^{16}$               | 90.9        | + 2.0               |
|                                              |             | Dimethyläthylphenylammonium $\text{NC}^{10}\text{H}^{16}$ | 95.4        | — 2.5               |

Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den Anionen macht sich ein bedeutender Einfluss der Konstitution auf die Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Kationen geltend.

Je nachdem man bei derselben Substanz  $\text{CH}^3$  für H am Stickstoff oder am Kohlenstoff substituiert, erhält man ein entgegengesetztes Resultat. Im ersten Falle wird die Geschwindigkeit erhöht, was für Methyl sonst nicht bekannt ist, im letzteren vermindert. Es sind also nur homologe Aminreihen von gleichem Substitutionsgrade, also nur je primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Basen unter sich (d. h. also in Tabelle II nur vertikale Reihen) vergleichbar, nicht aber z. B. sekundäre mit tertiären (also in Tabelle II horizontale Reihen). Die Beziehungen solcher Basen von verschiedenem Substitutionsgrade untereinander sollen beim Kapitel „Metamerie“ weiter unten besprochen und dort auch die gesetzmässige Erklärung für obige scheinbare Widersprüche gegeben werden.

Vergleicht man aus diesem Grunde nur homologe Amine, so erhält man für den Unterschied  $\text{CH}^2$  auch eine stete Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit, wie sie bereits an den Anionen gefunden worden ist, auch bei den Kationen:

| Primäre Amine:                               |       | $\mu_{128}$ | Diff. für $\text{CH}^2$ |
|----------------------------------------------|-------|-------------|-------------------------|
| (Ammonium $\text{NH}^4$ )                    | 132.8 | }           | + 12.9                  |
| Methylamin $\text{NC}^1\text{H}^9$           | 119.9 |             | + 10.7                  |
| Äthylamin $\text{NC}^2\text{H}^9$            | 109.2 | }           | + 6.6                   |
| Propylamin $\text{NC}^3\text{H}^{10}$        | 102.6 |             | + 3.6                   |
| Butylamin $\text{NC}^4\text{H}^{12}$         | 99.0  | }           | + 2.5                   |
| Isoamylamin $\text{NC}^5\text{H}^{14}$       | 96.5  |             |                         |
| Tertiäre Amine:                              |       |             |                         |
| (Ammonium $\text{NH}^4$ )                    | 132.8 | }           | + 3. 7.8                |
| Trimethylamin $\text{NC}^3\text{H}^{10}$     | 109.5 |             | + 2. 5.6                |
| Methyldiäthylamin $\text{NC}^5\text{H}^{14}$ | 98.3  | }           | + 1. 3.1                |
| Triäthylamin $\text{NC}^6\text{H}^{16}$      | 95.2  |             |                         |

|                         |                                  | $\mu_{128}$ | Diff. für CH <sup>3</sup>                                              |
|-------------------------|----------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------|
| Dimethylanilin          | NC <sup>8</sup> H <sup>13</sup>  | 96.3        | } + 3.4<br>+ 2.0                                                       |
| Methyläthylanilin       | NC <sup>9</sup> H <sup>14</sup>  | 92.9        |                                                                        |
| Diäthylanilin           | NC <sup>10</sup> H <sup>16</sup> | 90.9        |                                                                        |
| Sekundäre Amine:        |                                  |             |                                                                        |
| (Ammonium               | NH <sup>4</sup>                  | 132.8)      | } + 2.10.1<br>+ 2. 7.0<br>+ 2. 2.9<br>+ 2. 1.8<br>+ 2. 1.2             |
| Dimethylamin            | NC <sup>3</sup> H <sup>3</sup>   | 112.6       |                                                                        |
| Diäthylamin             | NC <sup>4</sup> H <sup>12</sup>  | 98.6        |                                                                        |
| Dipropylamin            | NC <sup>5</sup> H <sup>16</sup>  | 92.8        |                                                                        |
| Dibutylamin             | NC <sup>6</sup> H <sup>20</sup>  | 89.3        |                                                                        |
| Diisomylamin            | NC <sup>10</sup> H <sup>24</sup> | 86.9        |                                                                        |
| Quartäre Amine:         |                                  |             |                                                                        |
| (Ammonium               | NH <sup>4</sup>                  | 132.8       | } + 4. 6.7<br>+ 3. 3.0<br>+ 3. 2.7<br>+ 3. 2.2<br>+ 3. 1.5<br>+ 3. 1.5 |
| Tetramethylammonium     | NC <sup>4</sup> H <sup>12</sup>  | 106.0       |                                                                        |
| Triäthylmethylammonium  | NC <sup>7</sup> H <sup>16</sup>  | 97.0        |                                                                        |
| Trimethyläthylammonium  | NC <sup>5</sup> H <sup>14</sup>  | 103.0       |                                                                        |
| Teträthyläthylammonium  | NC <sup>8</sup> H <sup>20</sup>  | 94.8        |                                                                        |
| Trimethylpropylammonium | NC <sup>6</sup> H <sup>18</sup>  | 98.8        |                                                                        |
| Triäthylpropylammonium  | NC <sup>9</sup> H <sup>22</sup>  | 92.2        |                                                                        |
| Trimethylbutylammonium  | NC <sup>7</sup> H <sup>18</sup>  | 96.5        |                                                                        |
| Triäthylbutylammonium   | NC <sup>10</sup> H <sup>24</sup> | 91.9        |                                                                        |
| Trimethylamylammonium   | NC <sup>8</sup> H <sup>20</sup>  | 93.3        |                                                                        |
| Triäthylamylammonium    | NC <sup>11</sup> H <sup>26</sup> | 88.7        |                                                                        |

Diese Zahlen bestätigen also für homologe Reihen, aber nur für solche, die bereits bei den Anionen gefundenen Sätze:

„Mit zunehmender Zahl der im Ion enthaltenen Atome nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab.“

„Die Unterschiede für  $\text{CH}^2$  sind keineswegs konstant, sondern werden um so kleiner, je zusammengesetzter die Ionen sind, und je langsamer sie wandern.“

Bei sehr grossen Ionen verschwindet daher der Einfluss einer Zunahme von  $\text{CH}^2$  völlig:

|         |                                           |      |   |
|---------|-------------------------------------------|------|---|
| Morphin | $\text{NC}^{17} \text{H}^{30} \text{O}^3$ | 85.7 | } |
| Codein  | $\text{NC}^{18} \text{H}^{32} \text{O}^3$ | 86.1 |   |

„Bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit sind auch die Unterschiede der Homologen nahezu gleich.“

Einfluss der Addition von Wasserstoff. Der Einfluss der Hydrierung zeigt dieselben Verhältnisse, wie der der Addition von  $\text{CH}^2$ . Beim Vergleiche nichthomologer Glieder treten bei demselben Ion ganz verschiedene Wirkungen, sowohl Beschleunigungen wie Verzögerungen durch Hydrierung ein: z. B.

|                                          | $\mu_{128}$ |                                               | $\mu_{128}$                                    | Diff. |                    |
|------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|
| Allylamin $\text{N C}^8 \text{H}^8$      | 103.9       | } Propylamine $\text{N C}^8 \text{H}^{10}$    | 102.6                                          | + 1.3 | } für $\text{H}^8$ |
|                                          |             |                                               | Trimethylamin $\text{N C}^3 \text{H}^{10}$     | 109.5 |                    |
| Äthylanilin $\text{N C}^8 \text{H}^{12}$ | 92.9        | } Diisobutylamin $\text{N C}^8 \text{H}^{20}$ | 89.3                                           | + 3.6 | } für $\text{H}^8$ |
|                                          |             |                                               | Teträthylammonium $\text{N C}^4 \text{H}^{20}$ | 94.8  |                    |

für  $\text{H}^3$   
für  $\text{H}^3$

|           |                               |      |                                                     |                                                                |              |                |                          |
|-----------|-------------------------------|------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------|----------------|--------------------------|
| Chinaldin | $\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$ | 92.6 | { Diäthylanilin<br>Dimethyläthylphenyl-<br>ammonium | $\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$<br>$\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$ | 90.9<br>95.4 | + 1.7<br>- 2.8 | { für $\text{H}^{\circ}$ |
|-----------|-------------------------------|------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------|----------------|--------------------------|

Vergleicht man dagegen nur Amine von derselben Substitutionsordnung (vertikale Reihen der Tabelle), so stellt sich nur die bekannte Abnahme der Geschwindigkeit durch Hydrierung wieder ein (S. 681):

| Primäre Amine.          |                                     |                   |                             | Diff. für $\text{H}^{\circ}$     |                   |         |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------|---------|
| Allylamin               | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{\circ}$ | $\mu_{128}$ 103.9 | Propylamin                  | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{10}$ | $\mu_{128}$ 102.6 | + 1.1.3 |
| Sekundäre Amine:        |                                     |                   |                             |                                  |                   |         |
| Äthylanilin             | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{12}$    | 92.9              | Coniin                      | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{12}$ | 90.8              | + 3.0.7 |
|                         |                                     |                   | Diisobutylamin              | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{20}$ | 89.3              | + 1.1.5 |
| Tertiäre Amine:         |                                     |                   |                             |                                  |                   |         |
| Pyridin                 | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{\circ}$ | 106.5             | Methyldiäthylamin           | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{14}$ | 98.3              | + 4.2.0 |
| Pikolin                 | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{\circ}$ | 101.9             | Triäthylamin                | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{12}$ | 95.2              | + 4.1.7 |
| Chinolin                | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{12}$    | 97.3              | Methyläthylanilin           | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{14}$ | 92.9              | + 3.1.5 |
| Chinaldin               | $\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$       | 92.6              | Diäthylanilin               | $\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$    | 90.9              | + 3.0.5 |
| Quartäre Amine:         |                                     |                   |                             |                                  |                   |         |
| Neurin                  | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{12}$    | 104.5             | Trimethyläthylammonium      | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{14}$ | 103.0             | + 1.1.5 |
| Pyridinmethylat         | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{\circ}$ | 106.8             | Trimethylpropylammonium     | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{16}$ | 98.8              | + 4.2.0 |
| Pyridinäthylat          | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{10}$    | 101.4             | Methyltriäthylammonium      | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{12}$ | 97.0              | + 4.1.1 |
| Chinolinmethylat        | $\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$       | 99.0              | Dimethyläthylphenylammonium | $\text{NC}^{10}\text{H}^{16}$    | 95.4              | + 3.1.2 |
| Pikolinäthylat          | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{12}$    | 97.6              | Trimethylisoamylammonium    | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{20}$ | 93.3              | + 4.1.1 |
| Trimethylphenylammonium | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{14}$    | 97.0              | Triäthylallylammonium       | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{20}$ | 94.2              | + 3.0.9 |
|                         |                                     |                   | Triäthylisobutylammonium    | $\text{NC}^{10}\text{H}^{24}$    | 91.9              | + 4.0.9 |
|                         |                                     |                   | Triäthylpropylammonium      | $\text{NC}^{\circ}\text{H}^{22}$ | 92.2              | + 1.2.0 |

Einfluss der Addition von Kohlenstoff. Addition von Kohlenstoff kann ebenfalls bei demselben Ion sowohl Beschleunigung wie Verzögerung bedingen, wenn man nicht homologe Reihen, resp. Körper von nicht analoger Substitution und Konstitution vergleicht: z. B.

|                                   | $\mu_{128}$ |                                                  | $\mu_{128}$ | Diff. für C |
|-----------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|-------------|-------------|
| Neurin $\text{NC}^5\text{H}^{12}$ | 104.5       | { Tetramethylammonium $\text{NC}^4\text{H}^{12}$ | 106.0       | + 1.5       |
|                                   |             | { Isobutylamin $\text{NC}^4\text{H}^{12}$        | 98.9        | - 5.6       |

Vergleicht man dagegen homologe Ionen, resp. auch nur solche von gleichem Substitutionsgrade (in den Vertikalspalten von Tabelle II), so bewirkt eine Addition von C regelmässig eine Abnahme der Geschwindigkeit, die auch mit abnehmender Geschwindigkeit kleiner wird.



|                                                    | $\mu_{128}$ |                                                           | $\mu_{128}$ | Diff. für C              |
|----------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------|-------------|--------------------------|
| Tetramethylammonium $\text{NC}^4\text{H}^{13}$     | 106.0       | Neurin $\text{NC}^2\text{H}^{12}$                         | 104.5       | + 1.5                    |
| Teträthylammonium $\text{NC}^4\text{H}^{20}$       | 94.8        | Triäthylallylammonium $\text{NC}^3\text{H}^{20}$          | 94.2        | + 0.6                    |
|                                                    |             |                                                           |             | Diff. für C <sup>4</sup> |
| Trimethylamin $\text{NC}^3\text{H}^{10}$           | 109.5       | Äthylpyridin $\text{NC}^7\text{H}^{10}$                   | 99.1        | + 10.4                   |
| Tetramethylammonium $\text{NC}^4\text{H}^{12}$     | 106.0       | Pikolinäthylat $\text{NC}^8\text{H}^{12}$                 | 97.6        | + 8.4                    |
| Propylamin $\text{NC}^3\text{H}^{10}$              | 102.6       | Benzylamin $\text{NC}^7\text{H}^{10}$                     | 96.8        | + 5.8                    |
| Trimethyläthylammonium $\text{NC}^5\text{H}^{14}$  | 103.0       | Trimethylphenylammonium $\text{NC}^9\text{H}^{14}$        | 97.0        | + 6.0                    |
| Dimethyldiäthylammonium $\text{NC}^6\text{H}^{16}$ | 100.9       | Dimethyläthylphenylammonium $\text{NC}^{10}\text{H}^{16}$ | 95.4        | + 5.5                    |
| Butylamin $\text{NC}^4\text{H}^{12}$               | 99.0        | Xylidin $\text{NC}^6\text{H}^{12}$                        | 92.5        | + 6.5                    |
| Diäthylamin $\text{NC}^4\text{H}^{12}$             | 98.6        | Äthylanilin $\text{NC}^6\text{H}^{12}$                    | 92.9        | + 5.7                    |
| Diäthylmethylamin $\text{NC}^5\text{H}^{14}$       | 98.3        | Methyläthylanilin $\text{NC}^7\text{H}^{14}$              | 92.9        | + 5.4                    |
| Isoamylamin $\text{NC}^5\text{H}^{14}$             | 96.5        | Cumidin $\text{NC}^8\text{H}^{14}$                        | 91.8        | + 4.7                    |
| Triäthylamin $\text{NC}^3\text{H}^{10}$            | 95.2        | Diäthylanilin $\text{NC}^{10}\text{H}^{16}$               | 90.9        | + 4.3                    |

Im allgemeinen scheint C stärker zu verzögern, wie H.

Andere Substitutionen ergeben folgendes:

Der Eintritt von Brom für Wasserstoff vermindert die Geschwindigkeit analog wie der von Chlor:

|                                   | $\mu_{128}$ |                                                                  | $\mu_{128}$ | Diff.  |
|-----------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------|-------------|--------|
| Äthylamin $\text{NC}^2\text{H}^8$ | 109.2       | $\beta$ -Bromäthylamin $\text{N}^1\text{C}^2\text{H}^7\text{Br}$ | 103.9       | + 5.03 |

Dieser Einfluss verschwindet aber bei komplizierten Ionen: „Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist.“

|                                                                 | $\mu_{128}$ |                                                                         | $\mu_{128}$ |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Strychninäthyl $\text{N}^2\text{C}^{23}\text{H}^{27}\text{O}^3$ | 85.9        | Strychninbromäthylum $\text{N}^2\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{BrO}^3$ | 86.5        |
| Bruzinäthylat $\text{N}^2\text{C}^{25}\text{H}^{31}\text{O}^4$  | 84.2        | Bruzinbromäthylum $\text{N}^2\text{C}^{25}\text{H}^{30}\text{BrO}^4$    | 84.4        |

Addition von N<sup>2</sup> vermindert die Geschwindigkeit:

|                           | $\mu_{128}$ |                                  | $\mu_{128}$ | Diff. für N <sup>2</sup> |
|---------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|--------------------------|
| Methylamin $\text{NCH}^6$ | 119.9       | Guanidin $\text{N}^3\text{CH}^6$ | 112.4       | + 7.5                    |

Der Eintritt der Amidogruppe für H vermindert ebenfalls die Geschwindigkeit:

|                        | $\mu_{128}$ |                                 | $\mu_{128}$ | Diff. für NH |
|------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|--------------|
| Ammonium $\text{NH}^4$ | 132.8       | Hydrazin $\text{N}^2\text{H}^5$ | 117.8       | + 15.0       |

**Einfluss der Metamerie.**  
Leitfähigkeit der  $1/135$ -normalen metameren Chlorhydridlösungen von

| primären                                                                                                           | $\mu_{124}$                                                                                                                                                                                                                                      | sekundären                                   | $\mu_{126}$                                                                                                                              | tertiären                                                                                  | $\mu_{128}$                                                                                                                                                                                                    | quartären Ammoniumbasen<br>$\mu_{128}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Äthylamin<br>Propylamin<br>Isopropylamin<br>Isobutylamin<br>Methyläthylkarbin-<br>amin<br>Trimethylkarbin-<br>amin | NC <sup>3</sup> H <sup>9</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup> | Dimethylamin<br>Diäthylamin<br><br>Piperidin | NC <sup>3</sup> H <sup>8</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>11</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>11</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>11</sup>  | Trimethylamin<br><br>Methyldiäthyl-<br>amin<br>Pikolin<br><br>Triäthylamin                 | NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>14</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>9</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup>                                     | Tetramethylammo-<br>nium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>106.0<br><br>Neurin<br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>104.5<br>Trimethyläthylam-<br>monium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>14</sup><br>103.0<br>Pyridinmethylat<br>NC <sup>3</sup> H <sup>9</sup><br>106.8<br>Trimethylpropylam-<br>monium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup><br>98.8<br>Dimethyldiäthylam-<br>monium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup><br>100.9<br>Pikolinmethylat<br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>101.6<br>Pyridinäthylat<br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>101.4 |
| Benzylamin<br>o-<br>m-<br>p-<br>Toluidin                                                                           | NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup>                                                                                                         | Methylanilin<br>Dipropylamin                 | NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup> | Dimethylpyridin<br>Äthylpyridin                                                            | NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup>                                                                       | Trimethylisobutyl-<br>ammonium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup><br>96.5<br>Methyltriäthylam-<br>monium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup><br>97.0<br>Pikolinäthylat<br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>97.6<br>Lutidinmethylat<br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>97.9                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Xylidin                                                                                                            | NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup>                                                                                                                                            | Äthylanilin<br>Diisobutylamin                | NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup>                                    | Dimethylanilin<br>Collidin<br><br>Methyläthylani-<br>lin<br>Chinaldin<br><br>Diäthylanilin | NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>13</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>14</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup><br>NC <sup>3</sup> H <sup>16</sup> | Trimethylisoamyl-<br>ammonium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>20</sup><br>93.3<br>Teträthylammonium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>20</sup><br>94.8<br>Trimethylphenyl-<br>ammonium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>14</sup><br>97.0<br>Chinolinmethylat<br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>99.0<br>Isochinolinmethylat<br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>99.0<br>Dimethyläthylphe-<br>nylammonium<br>NC <sup>3</sup> H <sup>10</sup><br>95.4<br>Trimethylisobutylam-                                                                                                 |
| $\psi$ -Cumidin                                                                                                    | NC <sup>3</sup> H <sup>14</sup>                                                                                                                                                                                                                  |                                              |                                                                                                                                          |                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

Obige Tabelle lehrt, dass metamere Kationen im allgemeinen nicht gleiche und zwar in den Horizontalreihen von links nach rechts meist ansteigende Werte der Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, und zwar wandern im allgemeinen

die quartären Ammoniumbasen rascher als die tertiären Amine,

„ tertiären Amine „ „ sekundären „

„ sekundären „ „ „ primären „

Je höher also der „Substitutionsgrad“ des Ammoniumions ist, desto rascher wandert dasselbe bei sonst gleicher Zusammensetzung.

Indessen können auch zwei metamere Ionen desselben Substitutionsgrades noch verschiedene Geschwindigkeit besitzen (Metamere im engeren Sinne), wenn sie sich durch ihre Substitutionssymmetrie noch wesentlich voneinander unterscheiden. Z. B.

|                          |                            |      |                         |                            |       | Diff. |
|--------------------------|----------------------------|------|-------------------------|----------------------------|-------|-------|
| Dimethylanilin           | $\text{NC}^4\text{H}^{13}$ | 96.8 | Collidin                | $\text{NC}^4\text{H}^{13}$ | 97.6  | — 1.3 |
| Trimethylpropylammonium  | $\text{NC}^4\text{H}^{16}$ | 98.8 | Dimethyldiäthylammonium | $\text{NC}^4\text{H}^{16}$ | 100.9 | — 2.1 |
| Trimethylisoamylammonium | $\text{NC}^4\text{H}^{20}$ | 93.8 | Teträthylammonium       | $\text{NC}^4\text{H}^{20}$ | 94.8  | — 1.5 |

Collidin ist symmetrischer als Dimethylanilin, Dimethyldiäthylammonium als Trimethylpropylammonium, Teträthylammonium als Trimethylamylammonium.

Man muss also noch allgemeiner sagen:

„Je symmetrischer die Substitution im Typus  $\text{NH}^4$  bei gleicher Gesamtzusammensetzung stattfindet, desto rascher wandern die so entstandenen metameren Kationen.“

Andererseits können metamere Ionen verschiedenen Substitutionsgrades und verschiedener Symmetrie doch sehr nahe gleiche Geschwindigkeit besitzen, wenn diese Verschiedenheiten nicht gross genug sind, z. B.

|                                            | $\mu_{128}$ |                                                      | $\mu_{128}$ |
|--------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------|-------------|
| $\text{NC}^4\text{H}^{13}$ Butylamine      | 90.0        | $\text{NC}^4\text{H}^{16}$ Trimethylisobutylammonium | 96.5        |
| $\text{NC}^4\text{H}^{13}$ Diäthylamin     | 98.6        | $\text{NC}^4\text{H}^{16}$ Methyltriäthylammonium    | 97.0        |
| $\text{NC}^4\text{H}^{16}$ Pikolinmethylat | 101.6       | $\text{NC}^4\text{H}^{13}$ Pikolinäthylat            | 97.6        |
| $\text{NC}^4\text{H}^{16}$ Pyridinäthylat  | 101.4       | $\text{NC}^4\text{H}^{13}$ Dimethylpyridinmethylat   | 97.9        |

Wie bereits auf S. 684 betont wurde, kann der Fall eintreten, dass die Substitution von  $\text{CH}^3$  für H in einem Ammoniumion die Wanderungsgeschwindigkeit erhöht, anstatt, wie gewöhnlich, sie zu vermindern. Dies tritt nach dem eben Gesagten also dann ein, wenn durch die Substitution die Symmetrie sich erhöht (die Asymmetrie sich vermindert) und damit die Wanderungsgeschwindigkeit um einen grösseren Betrag sich

vermehrt, als sie bei gleichbleibender Symmetrie und Substitution von  $\text{CH}^3$  für H sich vermindern müsste.

Derartige Zunahme durch  $\text{CH}^3$ -Addition bei gleichzeitiger Zunahme der Symmetrie, welche durch die Änderung des Substitutionsgrades  $\Sigma$  gemessen wird, tritt z. B. ein bei folgenden Horizontalreihen:

| $\Sigma$ |                             | $\mu_{128}$                                  | $\Sigma$ |                                     | $\mu_{128}$                                  | $d\mu$ | $d\Sigma$     |
|----------|-----------------------------|----------------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------------------------------------------|--------|---------------|
| 3        | Methyldiäthylamin           | $\text{NC}^5\text{H}^{14}$ 98.3              | 4        | Dimethyldiäthylammonium             | $\text{NC}^5\text{H}^{16}$ 100.9             | + 2.6  | + 1           |
| 3        | Chinolin, resp. Isochinolin | $\text{NC}^6\text{H}^8$ 97.3                 | 4        | Chinolin, resp. Isochinolinmethylat | $\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$ 99.0           | + 1.7  | + 1           |
| 3        | Dimethylanilin              | $\text{NC}^6\text{H}^{12}$ 96.3              | 4        | Methyltriäthylammonium              | $\text{NC}^6\text{H}^{14}$ 97.0              | + 0.7  | + 1           |
| 3        | Triäthylamin                | $\text{NC}^6\text{H}^{16}$ 95.2              | 4        | Methyltriäthylammonium              | $\text{NC}^7\text{H}^{18}$ 97.0              | + 1.8  | + 1           |
| 3        | Methyläthylanilin           | $\text{NC}^6\text{H}^{14}$ 92.9              | 4        | Dimethyläthylphenylammonium         | $\text{NC}^{10}\text{H}^{16}$ 95.4           | + 2.5  | + 1           |
| 3        | Morphin                     | $\text{NC}^{17}\text{H}^{20}\text{O}^8$ 85.7 | 4        | Morphinmethylat                     | $\text{NC}^{18}\text{H}^{22}\text{O}^8$ 86.6 | + 0.9  | + 1           |
|          |                             |                                              |          |                                     |                                              |        | Mittel: + 1.7 |

Desgleichen wächst mit steigender Symmetrie die Wanderungsgeschwindigkeit, trotzdem das Ion gleichzeitig um  $\text{CH}^3$  grösser ist, bei folgenden Salzen:

| $\Sigma$ |             | $\mu_{128}$                      | $\Sigma$ |                         | $\mu_{128}$                      | $d\mu$ | $d\Sigma$     |
|----------|-------------|----------------------------------|----------|-------------------------|----------------------------------|--------|---------------|
| 1        | Propylamine | $\text{NC}^8\text{H}^{10}$ 102.6 | 4        | Tetramethylammonium     | $\text{NC}^4\text{H}^{12}$ 106.0 | + 3.4  | + 3           |
| 1        | Butylamine  | $\text{NC}^4\text{H}^{12}$ 99.0  | 4        | Trimethyläthylammonium  | $\text{NC}^5\text{H}^{14}$ 103.0 | + 4.0  | + 3           |
| 1        | Anilin      | $\text{NC}^6\text{H}^8$ 98.3     | 4        | Pyridinäthylat          | $\text{NC}^7\text{H}^{10}$ 101.4 | + 3.1  | + 3           |
| 1        | Isoamylamin | $\text{NC}^6\text{H}^{14}$ 96.5  | 4        | Dimethyldiäthylammonium | $\text{NC}^6\text{H}^{16}$ 100.9 | + 4.4  | + 3           |
| 1        | Xylidin     | $\text{NC}^8\text{H}^{12}$ 92.5  | 4        | Trimethylphenylammonium | $\text{NC}^6\text{H}^{14}$ 97.0  | + 4.5  | + 3           |
|          |             |                                  |          |                         |                                  |        | Mittel: + 3.9 |

Man sieht bald, dass  $d\mu$ , die Beschleunigung, desto grösser ist, je grösser die Symmetriezunahme  $d\Sigma$  ist.

Ebenso findet, wie schon S. 686 erwähnt wurde, durch Wasserstoffaddition unter gleichzeitiger Symmetriezunahme Beschleunigung statt in folgenden Fällen:

für  $\text{H}^+$

| $\Sigma$ |                            | $\mu_{128}$                        | $\Sigma$ |                             | $\mu_{128}$                        | $d\mu$ | $d\Sigma$ |
|----------|----------------------------|------------------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------------|--------|-----------|
| 1        | Allylamin                  | $\text{NC}^3\text{H}^6$ 103.9      | 3        | Trimethylamin               | $\text{NC}^3\text{H}^{10}$ 109.5   | + 5.6  | + 2       |
| 2        | Piperidin für $\text{H}^+$ | $\text{NC}^5\text{H}^{12}$ 98.4    | 4        | Trimethyläthylammonium      | $\text{NC}^6\text{H}^{14}$ 103.0   | + 4.6  | + 2       |
| 3        | Chinaldin für $\text{H}^+$ | $\text{NC}^{10}\text{H}^{10}$ 92.6 | 4        | Dimethyläthylphenylammonium | $\text{NC}^{10}\text{H}^{16}$ 95.4 | + 2.8  | + 1       |

|                                                           |      |                                                                      |                 |
|-----------------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 3 Diäthylanilin $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$ | 90.9 | 4 Triäthylisobutylammonium $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$ | 91.9 + 1.0 + 1  |
| 1 Xylidin $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$       | 92.5 | 4 Teträthylammonium $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$        | 94.8 + 2.3 + 3  |
| 1 Anilin $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$        | 98.3 | 4 Dimethyldiäthylammonium $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$  | 100.9 + 2.6 + 3 |

Auch für die Addition von  $\text{H}^{\text{H}}$  steigt die Beschleunigung  $d\mu$  deutlich zugleich mit der Symmetriezunahme  $d\Sigma$ .

Desgleichen tritt unter Symmetriezunahme eine Beschleunigung ein bei Vergrößerung des Ions

| $\Sigma$ um C:                                          | $\mu_{\text{H}}$ | $\Sigma$                                                                | $\mu_{\text{H}}$ | $d\mu$ | $d\Sigma$ |
|---------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|-----------|
| 2 Diäthylamin $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$ | 98.6             | 4 Neurin $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$                      | 104.5            | + 5.9  | + 2       |
| um $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$ :           |                  |                                                                         |                  |        |           |
| 1 Xylidin $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$     | 92.5             | 4 Dimethyläthylphenylammonium $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$ | 95.4             | + 2.9  | + 3       |
| um $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$ :           |                  |                                                                         |                  |        |           |
| 1 Xylidin $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$     | 92.5             | 4 Trimethylnaphtylammonium $\text{NC}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$    | 93.1             | + 0.6  | + 3       |

Mithin ergibt sich, dass die Symmetrieänderung die Ursache der konstitutiven Verschiedenheiten in der Wanderungsgeschwindigkeit metamerer Ionen ist, denn

1. ist bei eintretender Beschleunigung stets Symmetriezunahme nachgewiesen;
2. ist die Beschleunigung um so grösser, je grösser diese Symmetriezunahme ist.

Einfluss der wirklichen Isomerie. Nachdem der konstitutive Einfluss der Metamerie erkannt und abgesondert behandelt worden ist, können die Messungen an den Kationen auch den bereits für die Anionen ausgesprochenen Satz bestätigen: „Isomere Ionen wandern gleich schnell.“

Unter Isomerie darf aber nach dem obigen nur die Isomerie im engeren Sinne verstanden werden, nicht aber Metamerie. Daher sind als isomere Ionen nur solche von gleichem Substitutionsgrade und gleicher Substitutionssymmetrie zu verstehen.

|                                                                                                          |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| norm. Propylamin $(\text{CH}^{\text{H}}.\text{CH}^{\text{H}}.\text{CH}^{\text{H}}).\text{NH}^{\text{H}}$ | 102.6 |
| Isopropylamin $(\text{CH}^{\text{H}}.\text{CH}^{\text{H}}.\text{CH}^{\text{H}}).\text{NH}^{\text{H}}$    | 102.5 |
| o-Toluidin $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{N}$                                              | 96.1  |
| m-Toluidin $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{N}$                                              | 95.8  |
| p-Toluidin $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{N}$                                              | 95.4  |
| Trimethyl- $\alpha$ -naphtylammonium $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{N}$                    | 93.0  |
| Trimethyl- $\beta$ -naphtylammonium $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{N}$                     | 93.1  |

|                       |                                                                                                                             |      |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Isobutylamin          | $\left( \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}^3 \right) \text{NH}^3$ | 98.9 |
| Methyläthylkarbinamin | $\left( \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \right) \text{NH}^3$             | 98.9 |
| Trimethylkarbinamin   | $\left( \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right) \text{C} \cdot \text{NH}^3$                | 99.3 |
| Chinolin              | $(\text{C}^6\text{H}^7:) \text{NH}$                                                                                         | 97.3 |
| Isochinolin           | $(\text{C}^6\text{H}^7:) \text{NH}$                                                                                         | 97.2 |
| Chinolinmethylat      | $(\text{CH}^3) (\text{C}^6\text{H}^7:) \text{N}$                                                                            | 99.0 |
| Isochinolinmethylat   | $(\text{CH}^3) (\text{C}^6\text{H}^7:) \text{N}$                                                                            | 99.0 |

## Zweiwertige Kationen.

|                                                                                                          |                                                                                                                     |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Pentamethylendiamin                                                                                      | $\frac{1}{2} (\text{C}^5\text{H}^{10}:) (\text{NH}^3)^2$                                                            | 115.7 |
| Methyletramethylendiamin                                                                                 | $\frac{1}{2} (\text{C}^5\text{H}^{10}:) (\text{NH}^3)^2$                                                            | 115.3 |
| Dimethylpyridin                                                                                          | $\left( \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{C}^5\text{H}^4: \right) \text{NH}$ | 98.8  |
| Äthylpyridin                                                                                             | $(\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}^5\text{H}^4:) \text{NH}$                                                      | 99.1  |
| $\left. \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{m}^- \\ \text{p}^- \end{smallmatrix} \right\}$ Toluidine | $(\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4) \text{NH}^3$                                                              | 95.6  |
| Benzylamin                                                                                               | $(\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2) \text{NH}^3$                                                              | 96.8  |
| Linkscocain                                                                                              | $(\text{C}^{17}\text{H}^{21}\text{O}^4:) \text{NH}$                                                                 | 86.4  |
| Rechtscocain                                                                                             | $(\text{C}^{17}\text{H}^{21}\text{O}^4:) \text{NH}$                                                                 | 85.9  |
| Cinchonin                                                                                                | $(\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{NO}:) \text{NH}$                                                                  | 85.3  |
| Cinchonidin                                                                                              | $(\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{NO}:) \text{NH}$                                                                  | 84.8  |

27. **Praktische Regeln zur Berechnung der Grenzwerte für Säuren.** Wenn man in die Gleichung  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = kv$  den Wert  $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$  einführt, so erhält man  $\frac{\mu^2}{(\mu_\infty - \mu)\mu_\infty} = kv$  und kann, indem man  $k$  und  $\mu_\infty$  als Unbekannte behandelt, aus den Messungen zweier Paare von Werten  $v$  und  $\mu$  beide Grössen berechnen. Es wäre dies eine Bestimmung des Grenzwertes, welche von dem Gesetz von Kohlrausch unabhängig ist.

Indessen überzeugt man sich leicht, dass das Verfahren um so wenig sicherere Resultate geben kann, je geringer der Dissociationsgrad ist, denn es ist wesentlich nichts anderes, als eine Extrapolation, welche um so ungünstiger ist, je weiter sie geführt werden muss. Nun kommen gerade bei grossen Verdünnungen die S. 643 erwähnten, von der Unreinheit des destillierten Wassers herrührende Störungen hinzu, welche systematische Fehler veranlassen und so die Extrapolation noch zweifelhafter machen.

Es ist daher unter allen Umständen die unabhängige Berechnung des Maximalwertes aus dem Gesetz von Kohlrausch vorzuziehen. Zu dem

Zwecke hat man das Natriumsalz der betreffenden Säure darzustellen und den Grenzwert seiner molekularen Leitfähigkeit zu bestimmen. Hierbei ergibt sich nach S. 696, ob die Säure ein- oder mehrbasisch ist. Von dem Grenzwert ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums, 49.2 für 25°, abzuziehen, und zu dem Rest der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions ist die des Wasserstoffs, 325, hinzuzufügen. Es ist mit anderen Worten zur Maximalleitfähigkeit des Natriumsalzes 325 — 49.2 = 275.8 zu addieren, um die der (einbasischen) Säure zu erhalten.

Man kann ferner von der Thatsache Gebrauch machen, dass die Zunahme der Leitfähigkeit aller Natriumsalze für gleiche Verdünnung sehr nahe gleich ist, und dass daher für jede Verdünnung sich ein Zahlenwert bestimmen lässt, welcher, zu der Leitfähigkeit des Natriumsalzes hinzugefügt, den Maximalwert ergibt. Diese Zahlen  $\Delta$  sind bei 25° ungefähr:

|               |    |     |     |     |      |
|---------------|----|-----|-----|-----|------|
| $v = 32$      | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| $\Delta = 12$ | 10 | 8   | 6   | 4   | 2    |

und dementsprechend sind die Werte  $h$ , um welche die Leitfähigkeit eines Natriumsalzes bei der Verdünnung  $v$  vermehrt werden muss, um die maximale Leitfähigkeit der freien Säure zu ergeben:

|             |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v = 32$    | 64    | 128   | 256   | 512   | 1024  |
| $h = 287.8$ | 285.8 | 283.8 | 281.8 | 279.8 | 277.8 |

Es genügt demnach, die Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei irgend einer Verdünnung (die grösser als 32 l ist) zu messen, um durch Hinzufügung des entsprechenden Wertes den Maximalwert der Säure zu erhalten. Bei der praktischen Ausführung der Versuche wird man zweckmässig die ganze Reihe der Verdünnungen von 32 bis 1024 durchmessen, aus jeder Zahl den Maximalwert berechnen und von allen so erhaltenen Werten das Mittel nehmen.

Schliesslich ist bei der grossen Regelmässigkeit, welche die Wanderungsgeschwindigkeiten der etwas zusammengesetzteren Anionen zeigt, eine sehr annähernde Schätzung des Maximalwertes möglich, wenn für ähnlich zusammengesetzte Säuren (wobei die Ähnlichkeit nur eine sehr oberflächliche zu sein braucht) die entsprechenden Werte bekannt sind. Merkt man sich, dass Benzoesäure mit 14 Atomen in der Molekel den Wert 356, Anissäure mit 18 Atomen 353 und Phtalanilsäure mit 28 Atomen 349 hat, so ist man im stande, auf 1 bis 2 Einheiten, für jede einbasische Säure mit 15 und mehr Atomen in der Molekel den Maximalwert zu schätzen. Die Unsicherheit dieser Schätzung ist geringer, als die in der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, und erreicht sicher nicht ein Prozent.

Mehrbasische Säuren verhalten sich, wenn sie nicht stark dissociiert sind, wie einbasische, und werden daher wie solche gemäss der Zusammensetzung der Ionen  $H'$  und  $RH'$  geschätzt. Eine unmittelbare Bestimmung für den Grenzwert der ersten Dissociationsstufe etwa aus der Leitfähigkeit des sauren Salzes, ist nicht möglich, da diese Leitfähigkeit durch die Abspaltung von Wasserstoffionen aus dem Rest  $RH'$  in sehr wechselnder Weise vermehrt wird.

28. **Stark dissociierte Stoffe.** Wenn der Dissociationskoeffizient  $\alpha$  sich der Einheit nähert, so wird die Berechnung der Konstanten  $k$  zunehmend unsicherer. Differenziert man die Formel  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = kv$  in Bezug auf  $\alpha$  und  $k$ , so erhält man nach Division mit der ursprünglichen Gleichung für den relativen Fehler von  $k$

$$\frac{dk}{k} = \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha},$$

woraus sich ergibt, dass für sehr kleine  $\alpha$  der relative Fehler in  $k$  der doppelte von dem in  $\alpha$  ist, während, wenn  $\alpha$  z. B. auf 0.9 gestiegen ist, ein Fehler von einem Prozent in  $\alpha$  schon einen Fehler von 11 Prozent in  $k$  hervorruft. Man wird also, wenn die Dissociation diese Grenze übersteigt, die Konstante nur noch mit grosser Unsicherheit bestimmen können, und die Prüfung der Formel wird zweifelhaft.

Trotz dieser Unsicherheit hat es sich aber ergeben, dass eine beträchtliche Anzahl von stark dissociierten Stoffen, insbesondere die starken Mineralsäuren, wie Salpetersäure und die Halogenwasserstoffsäuren, ferner die meisten Neutralsalze aus einwertigen Ionen vom Typus des Chlorkaliums Leitfähigkeitswerte zeigen, welche der Formel nicht entsprechen. Da diese Stoffe alle stark dissociiert sind, so sind ihre molekularen Leitfähigkeiten stets dem Maximum sehr nahe, und die Abweichungen zwischen der Beobachtung und Berechnung übersteigt im allgemeinen nicht zwei Prozent; da man aber die Werte auf 0.3 bis 0.5 Prozent sicher bestimmen kann, so liegen unzweifelhafte Abweichungen vor.

Um sich von dem theoretischen Gang der Leitfähigkeit in der Nähe des Maximums ein Bild zu machen, betrachte man die Formel  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$  für Werte von  $\alpha$ , die der Einheit nahe liegen. Setzt man die kleine Zahl  $1-\alpha = \beta$  und  $\alpha$  gleich der Einheit, so gilt annähernd  $\frac{1}{\beta v} = k$ , oder  $\beta = \frac{1}{vk}$ . Der Unterschied zwischen der molekularen Leitfähigkeit und ihrem Grenzwert muss demnach in der Nähe des



Grenzwertes der Verdünnung umgekehrt proportional sein. Prüft man die vorhandenen Beobachtungen nach dieser Richtung, so zeigen sich Abweichungen, die zwar nicht gross, aber doch zu regelmässig sind, als dass man sie Versuchsfehlern zuschreiben könnte. Und zwar sind diese Abweichungen nicht nur bei starken Basen und Säuren vorhanden, wo chemische Reaktionen mit den unvermeidlichen Verunreinigungen des Lösungswassers sich zur Erklärung darbieten, sondern insbesondere auch bei Neutralsalzen, bei denen die vom Lösungswasser herrührenden Korrekturen mit grosser Sicherheit angebracht werden können. Die Abweichungen liegen immer in dem Sinne, dass die aus den Beobachtungszahlen berechnete Konstante mit steigender Verdünnung schnell abnimmt. So ergibt sich z. B. aus den von Kohlrausch für Chlorkalium beobachteten Zahlen:

| v    | $\alpha$ | k    | $\alpha$ ber. für $k = 0.5$ |
|------|----------|------|-----------------------------|
| 10   | 0.873    | 0.60 | 0.854                       |
| 20   | 0.903    | 0.41 | 0.916                       |
| 100  | 0.956    | 0.21 | 0.981                       |
| 500  | 0.989    | 0.18 | 0.996                       |
| 1000 | 0.994    | 0.16 | 0.998                       |

Die Zahlen der letzten Spalte sind nach der Formel

$$\alpha = \frac{-kv + \sqrt{4kv + k^2v^2}}{2},$$

die sich aus  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = kv$  unmittelbar ergibt, berechnet worden und zeigen von den beobachteten Abweichungen bis 2.7 Prozent. Ähnlich verhalten sich die anderen Neutralsalze. Von den freien Säuren verhalten sich die starken Mineralsäuren, wie HCl, HBr, HJ, HNO<sup>3</sup>, HClO<sup>3</sup>, HClO<sup>4</sup> ebenso, wenn auch mit geringeren Abweichungen, dagegen habe ich bei starken organischen Säuren in manchen Fällen eine Übereinstimmung mit der Dissociationsformel gefunden, welche sich innerhalb der Fehlergrenzen hielt.

Bei der Frage nach der Ursache dieser Abweichungen kommt zweierlei in Betracht: es kann das Verdünnungsgesetz ungültig sein, oder die Berechnung des Dissociationskoeffizienten  $\alpha$  aus der Leitfähigkeit enthält einen Fehler. Es lässt sich schon gegenwärtig mit einiger Sicherheit sagen, dass der zweite Fall vorliegt. Man besitzt gegenwärtig Mittel, den Dissociationsgrad unabhängig von der Leitfähigkeit durch chemische Methoden zu bestimmen, die im folgenden Bande auseinandergesetzt werden sollen. Die Ergebnisse solcher Bestimmungen stehen aber mit dem Verdünnungsgesetz im Einklang. Es muss daher geschlossen werden, dass in den erwähnten Fällen die Berechnung des Dissociations-

grades aus der elektrischen Leitfähigkeit einen Fehler zweiter Ordnung enthält. Wo derselbe liegt, hat sich bisher noch nicht ermitteln lassen.

29. **Empirische Regel bei Neutralsalzen.** Trotz der theoretischen Schwierigkeiten, welche sich bei der elektrischen Leitfähigkeit der Neutralsalze ergeben haben, ist die Bestimmung derselben von praktischer Bedeutung geworden, da sich eine allgemeine Gesetzmässigkeit herausgestellt hat, welche zwischen der Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung und der Wertigkeit der Ionen der Salze besteht. Schon Kohlrausch hatte darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, dass bei der graphischen Darstellung der molekularen Leitfähigkeit in Bezug auf die Verdünnung die Sulfate von Magnesium, Zink und Kupfer eine Gruppe mit stärkstem Anstieg, die Sulfate der einwertigen Metalle und die Chloride und Nitrate eine zweite Gruppe geringeren, und die „beiderseits einwertigen“ Salze eine dritte Gruppe geringsten Anstieges bilden, und den Zusammenhang des Verdünnungseinflusses mit der Mehrwertigkeit der Ionen betont. Später habe ich<sup>2)</sup> gezeigt, dass dieser Zusammenhang sich in Gestalt einer numerischen Regel darstellen lässt. Am allgemeinsten, nämlich ohne Ausnahme, habe ich diese Regel bei Natriumsalzen gültig befunden. Sie lautet dahin, dass bei gleichen Verdünnungen äquivalenter Natriumsalzlösungen die Zunahme der Leitfähigkeit annähernd proportional der Wertigkeit des Anions ist.

Vergleichen wir beispielsweise die Natriumsalze der Essigsäure, Malonsäure und Citronensäure, deren molekulare Leitfähigkeiten unter  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu_3$  für die Volume  $v = 32$  bis  $v = 1024$  nachstehend verzeichnet sind, so haben wir

| $v$  | $\mu_1$      | $\delta_1$ | $\mu_2$      | $\delta_2$ | $\mu_3$      | $\delta_3$ |
|------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| 32   | 73.6         | 2.8        | 84.4         | 5.0        | 80.5         | 7.0        |
| 64   | 76.4         | 2.6        | 89.4         | 4.6        | 87.5         | 7.0        |
| 128  | 79.0         | 2.2        | 94.0         | 4.3        | 94.5         | 5.3        |
| 256  | 81.2         | 2.1        | 98.3         | 3.6        | 99.8         | 4.7        |
| 512  | 83.3         | 1.6        | 101.9        | 3.1        | 104.5        | 3.7        |
| 1024 | 84.9         |            | 105.0        |            | 108.2        |            |
|      | $A_1 = 11.3$ |            | $A_2 = 20.6$ |            | $A_3 = 27.7$ |            |

Unter  $\delta_1$  sind bei jeder Reihe die Unterschiede verzeichnet, welche einer Verdünnung auf das doppelte Volum entsprechen; sie zeigen deutlich einen durchgängig grösseren Betrag, je grösser die Wertigkeit des Anions ist, doch häufen sich in ihren relativ geringen Werten die Versuchsfehler. Zweckmässiger ist es, die Unterschiede für grössere Sprünge in der Verdünnung zu bestimmen. Unter  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  sind diese für

<sup>1)</sup> Wied. 26, 199. 1885.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 105. 1887.

die Verdünnungen  $v=32$  und  $v=1024$  verzeichnet, und zeigen ange-nähert das Verhältnis 1:2:3.

Wie allgemein dies Verhalten ist, zeigt zunächst die Tabelle auf S. 678, wo für 44 organische einbasische Säuren die Differenzen  $\Delta$  der molekularen Leitfähigkeit zwischen 32 und 1024 l verzeichnet sind; die Werte von  $\Delta$  bewegen sich sämtlich in engen Grenzen um 10 herum. Ferner hat sich die Gültigkeit der Regel bis zu dem Falle fünfbasischer Säuren ausdehnen lassen<sup>1)</sup>; nachstehend sind die  $\Delta$ -Werte für  $v=32$  und  $v=1024$  verzeichnet.

|                                     |  | $\Delta$                |
|-------------------------------------|--|-------------------------|
| Natriumsalz der Chinolinsäure       |  | $19.8 = 2 \times 9.9$   |
| " " Phenylpyridindikarbonsäure      |  | $18.1 = 2 \times 9.1$   |
| " " Pyridintrikarbonsäure (1, 2, 3) |  | $31.0 = 3 \times 10.3$  |
| " " Pyridintrikarbonsäure (1, 2, 4) |  | $29.4 = 3 \times 9.8$   |
| " " Methylpyridintrikarbonsäure     |  | $30.8 = 3 \times 10.3$  |
| " " Pseudoakonitsäure               |  | $29.6 = 3 \times 9.9$   |
| " " Pyridintetrakarbonsäure         |  | $40.4 = 4 \times 10.1$  |
| " " Propargylentetrakarbonsäure     |  | $41.8 = 4 \times 10.45$ |
| " " Pyridinpentakarbonsäure         |  | $50.1 = 5 \times 10.0$  |

Es ist zu betonen, dass die Beziehung für die äquivalente, nicht die molekulare Leitfähigkeit gilt; um also eine Säure auf ihre Basizität zu prüfen, hat man nur mit Hilfe von  $\frac{1}{32}$ -normaler Natronlösung eine entsprechende Lösung des Neutralsalzes herzustellen, und die Leitfähigkeit dieser, wie der auf 1024, also im Verhältnis 1:32 verdünnten Lösung zu bestimmen; der Unterschied beider äquivalenten Leitfähigkeiten giebt durch 10 dividiert die Basizität der Säure.

Ähnlich, doch nicht so regelmässig verhalten sich die Salze anderer einwertiger Metalle, doch sind z. B. bei den Kaliumsalzen die Unterschiede deutlich etwas grösser. Auch die Salze mehrwertiger Kationen schliessen sich einigermassen dem Schema derart an, dass der Wert  $\Delta$  für  $v=32$  bis  $v=1024$  annähernd durch  $10 n_1 n_2$  dargestellt wird, wo  $n_1$  die Wertigkeit des Kations,  $n_2$  die des Anions ist. Doch haben sich bei einer auf diesen Punkt gerichteten ausführlichen Untersuchung von P. Walden<sup>2)</sup> mehrere Ausnahmen gezeigt, welche die allgemeine Ausdehnung der Regel verhindern. Da eine rationelle Begründung der Regel bisher noch nicht bekannt ist, so lässt sich auch über die Ursache dieser Ausnahmen und über die wegen derselben erforderliche Umänderung der Regel nichts sagen.

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 2, 901. 1888.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 529, 1887 und 2, 49. 1888.

30. **Der Temperaturkoeffizient.** Wegen des grossen Einflusses, welchen die Temperatur auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte hat, ist diesen Verhältnissen von Kohlrausch rege Aufmerksamkeit geschenkt worden. Die auffälligste allgemeine Beziehung ist die, dass die Leitfähigkeit meist sehr angenähert linear mit der Temperatur wächst<sup>1)</sup>, so dass sie sich über ziemlich grosse Gebiete recht gut durch eine Formel von der Gestalt  $\lambda_t = \lambda_0 (1 + bt)$  darstellen lässt, wo  $\lambda$  die Leitfähigkeit bei der Temperatur  $t$  und  $b$  der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist. Nur hat ihn Kohlrausch nicht auf die Anfangstemperatur  $0^\circ$  bezogen, sondern auf  $18^\circ$ , so dass die Formel die Gestalt annimmt  $\lambda_t = \lambda_{18} (1 + \beta[t - 18])$ . Der Temperaturkoeffizient  $\beta$  wird demnach experimentell bestimmt, indem man zwei Beobachtungen, die eine bei  $18^\circ$ , die andere bei einer höheren (oder niedrigeren) Temperatur  $t$  macht und die beiden Werte für  $\lambda_{18}$  und  $\lambda_t$  in die obige Formel setzt. Löst man diese nach  $\beta$  auf, so erhält man die Definition des Temperaturkoeffizienten  $\beta = \frac{\lambda_t - \lambda_{18}}{\lambda_{18} (t - 18)}$ . Im übrigen zeigt sich der

Temperaturkoeffizient zwar von recht erheblichem Betrage, an sich aber von geringer Verschiedenheit für die verschiedenen Elektrolyte, namentlich im Falle verdünnter Lösungen, wo er nahezu 0.020 bis 0.024 beträgt. Die Verschiedenheiten sind durch ein sehr allgemeines Gesetz<sup>2)</sup> geregelt, nach welchem Stoffe mit kleiner molekularer Leitfähigkeit grosse, und Stoffe von grosser Leitfähigkeit kleine Koeffizienten haben, dergestalt, dass bei steigender Temperatur die Unterschiede der Leitfähigkeit geringer, bei fallender grösser werden.

Konzentrierte Lösungen zeigen Abweichungen von diesem Satze; so hat starke Natronlauge sehr grosse Koeffizienten, welche bis auf 0.07 ansteigen. Auch Lösungen von schlecht leitenden Elektrolyten fügen sich nicht jener Regel, welche allgemein wohl nur für die Grenzwerte der Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung gilt.

31. **Negative Temperaturkoeffizienten.** Die grosse Gleichheit der Temperaturkoeffizienten der molekularen Leitfähigkeit lässt eine gleiche Ursache hierbei vermuten. Stellt man sich die Hindernisse, welche sich der Bewegung der Ionen widersetzen und sie verhindern, eine messbare lebendige Kraft anzunehmen, unter dem angemessenen Bilde einer Reibung vor, so wäre die gemeinsame Ursache der Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur in einer Abnahme dieser Reibung zu suchen. Eine ähnliche Abnahme zeigt auch die Flui-

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Pogg. 154, 228. 1875.

<sup>2)</sup> Kohlrausch, Wied. 6, 195. 1879.

dität, der reziproke Wert der innern Reibung des Wassers selbst; auch der Temperaturkoeffizient derselben stimmt für Wasser numerisch annähernd mit dem der molekularen Leitfähigkeit überein. So ist nach Graham die Fluidität des Wassers bei 15° gleich 1.575, bei 20° gleich 1.786, und der Temperaturkoeffizient daher gleich  $\frac{0.211}{5 \times 1.68} = 0.0251$  für die Mitteltemperatur 17°5, wo die Fluidität gleich 1.68 gesetzt werden kann. Wenn indessen auch beide Zahlen nahe zusammentreffen, so ist doch zu beachten, dass die molekulare Leitfähigkeit nahezu linear mit der Temperatur wächst, während die Fluidität ein stark zunehmendes Wachstum von 0.033 bei 0° bis 0.17 bei 50° zeigt, so dass das Zusammentreffen bei 18° ziemlich zufällig ist. Demgemäss ist es bei den auf diesen Punkt gerichteten Untersuchungen<sup>1)</sup> nicht gelungen, zwischen der Fluidität von Salzlösungen und ihrer Leitfähigkeit einfache Beziehungen aufzufinden, wiewohl ein gewisser Parallelismus unverkennbar ist.

Die Zunahme der Leitfähigkeit der Elektrolyte mit der Temperatur ist früher als eine ganz allgemeine Erscheinung angesehen worden, so dass man sie als eine charakteristische Eigenschaft derselben gegenüber den metallischen Leitern bezeichnete, deren Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Dass diese Verallgemeinerung irrig ist, hat Arrhenius<sup>2)</sup> gezeigt, indem er, durch theoretische Vorstellungen geleitet, elektrolytische Lösungen aufsuchte und fand, deren molekulare Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Leitfähigkeit ändert sich bei Änderung der Temperatur aus zwei Gründen; einmal nimmt die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Temperatur zu, ferner aber ändert sich der Dissoziationsgrad  $\alpha$  mit der Temperatur. Nimmt er mit steigender Temperatur zu, so wird der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit gesteigert, im umgekehrten Falle vermindert. Es ist nun denkbar, dass die Verminderung durch die Abnahme der Dissoziation gegebenen Falles mehr beträgt, als die Zunahme infolge der erhöhten Beweglichkeit; in solch einem Falle würde also der resultierende Temperaturkoeffizient negativ werden, d. h. die Leitfähigkeit würde mit steigender Temperatur abnehmen.

Der Einfluss der Temperatur auf den Dissoziationsgrad  $\alpha$  kann nun nach einer Regel bestimmt werden, von der wir wiederholt Anwendung gemacht haben, und welche sich kurz folgendermassen aussprechen lässt; Verändert man den Zustand eines im stabilen Gleichgewicht befind-

<sup>1)</sup> Insbesondere Grotrian, Pogg. 157, 180. 1876.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 96. 1889.

lichen Gebildes zwangsweise, so entstehen gleichzeitig Vorgänge, welche sich dem Zwang widersetzen. Erwärmt man eine bei gegebener Temperatur im Dissociationsgleichgewicht befindliche Lösung, so werden in der Lösung Vorgänge eintreten, welche sich der Temperaturerhöhung widersetzen, d. h. abkühlend wirken. Wenn es also Ionen giebt, welche bei ihrer Vereinigung zu neutralen Molekeln Wärme verbrauchen, so wird die Dissociation dieser Ionen bei steigender Temperatur zurückgehen.

Die in Betracht kommende Grösse, die Dissociationswärme der Elektrolyte, ist keine so unzugängliche Grösse, wie man annehmen könnte. Wir haben gesehen, dass im allgemeinen die Neutralisationswärme einer Säure  $AH$  mit einer Basis  $B(OH)$  aus den Gliedern (S. 203)  $N = 135.2 + (1 - x)d_a + (1 - y)d_b$  besteht, wo  $x$  der dissociierte Anteil der Säure,  $y$  der der Base ist und  $d_a$ ,  $d_b$  die Dissociationswärmen der beiden bedeuten. Wendet man eine praktisch völlig dissociierte Basis an, wo  $y = 1$  ist, so ergibt sich die Dissociationswärme einer Säure

$$d_a = \frac{N - 135.2}{1 - x}.$$

Die Grösse  $d_a$  ist positiv, wenn die Neutralisationswärme  $N$  grösser als 135.2 K ist, und umgekehrt. Da bei weitem die meisten Säuren eine grössere Neutralisationswärme als 135.2 K haben, so folgt, dass in der That die meisten Säuren bei der Dissociation in ihre Ionen Wärme entwickeln, also bei steigender Temperatur in ihrer Dissociation zurückgehen müssen; am meisten die Säuren mit der grössten Neutralisationswärme.

Nun muss aber noch ein anderer Umstand berücksichtigt werden. Ist die Säure schon fast völlig dissociiert, so wird eine Änderung des nichtdissociierten Anteils, wenn sie verhältnismässig zu diesem auch ziemlich bedeutend ist, doch die Anzahl der dissociierten Ionen nur wenig ändern, und dementsprechend wird die Leitfähigkeit nur in geringem Grade beeinträchtigt werden. Man wird daher die grössten prozentischen Änderungen der Leitfähigkeit bei solchen Lösungen zu erwarten haben, die nur teilweise dissociiert sind.

Unter diesen beiden Gesichtspunkten, grosse Neutralisationswärme und mässige Dissociation, hat nun Arrhenius einige geeignete Stoffe aufgesucht, welche negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit erwarten liessen, und hat in unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure alsbald dieselben nachweisen können. Die Beobachtungen, welche an annähernd normalen Lösungen (ein Gramm-Molekulargewicht im Liter) angestellt wurden, ergaben:

## Unterphosphorige Säure

| t  | $\mu$ | $\frac{d\mu}{dt}$ |
|----|-------|-------------------|
| 25 | 111.0 | + 6               |
| 34 | 116.4 | 3.6               |
| 39 | 118.2 | 2.2               |
| 44 | 119.3 | 1.8               |
| 49 | 120.2 | 0.8               |
| 54 | 120.6 | — 0.8             |
| 59 | 120.2 | — 1.2             |
| 65 | 119.5 | — 2.3             |
| 71 | 118.1 | — 3.8             |
| 75 | 116.6 | — 3.5             |
| 79 | 115.2 | — 5.0             |
| 83 | 113.2 | — 4.2             |
| 87 | 111.5 | — 4.0             |
| 91 | 109.9 |                   |

## Phosphorsäure

| t  | $\mu$ | $\frac{d\mu}{dt}$ |
|----|-------|-------------------|
| 12 | 47.0  | + 5.6             |
| 23 | 53.2  | 4.8               |
| 33 | 58.0  | 3.3               |
| 45 | 62.0  | 2.5               |
| 55 | 64.5  | 1.7               |
| 61 | 65.5  | 1.0               |
| 67 | 66.1  | 0.6               |
| 72 | 66.4  | $\pm 0.0$         |
| 76 | 66.4  | — 0.3             |
| 81 | 65.8  | — 1.0             |
| 85 | 65.8  | — 1.0             |
| 89 | 65.4  | — 1.2             |
| 93 | 64.9  |                   |

Unterphosphorige Säure hat bei 90° dieselbe Leitfähigkeit wie bei 25°, während die meisten Elektrolyte ihre Leitfähigkeit in diesem Intervall mehr als verdoppeln. Zur besseren Veranschaulichung sind die Leitfähigkeiten in Fig. 50 als Funktionen der Temperatur graphisch dargestellt.

Die oben gegebenen Überlegungen lassen sich in bestimmte Formeln bringen und gestatten, den Umkehrpunkt der Leitfähigkeit aus der Neutralisationswärme und dem Dissoziationsgrad vor auszuberechnen, wie Arrhenius a. a. O. gezeigt hat. Doch kann gegenwärtig hierauf noch nicht eingegangen werden, da diese Rechnungen die Kenntnis der Theorie des chemischen Gleichgewichts voraussetzen.

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse wurde später von P. Sack<sup>1)</sup> erbracht, welcher für Kupfervitriollösungen bei 96° einen Maximalwert der Leitfähigkeit nachwies.

32. **Andere Untersuchungen.** Neben den Arbeiten, über welche bisher berichtet worden ist, sind als ausserhalb des Zusammenhanges mit ihnen stehend, die ausgedehnten Forschungen von E. Bouty<sup>2)</sup> zu

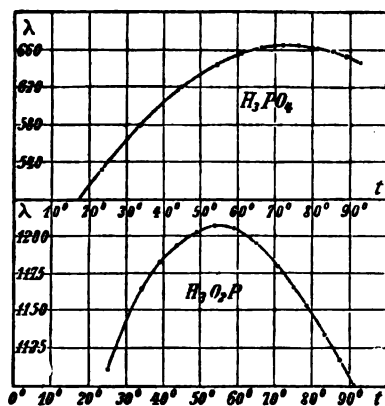


Fig. 50.

<sup>1)</sup> Wied. 43, 212. 1891.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 3, 433. 1884.

erwähnen, welche nach der oben (S. 626) beschriebenen elektrometrischen Methode ausgeführt und auf ziemlich bedeutende Verdünnungen ausgedehnt worden sind. Unter dem Eindrucke der Thatsache, dass die auf das Äquivalent bezogene Leitfähigkeit mehrerer Salze einem gleichen Grenzwert zuzustreben scheint, hat er geglaubt, einen allgemeinen Satz des Inhalts aufstellen zu können: die äquivalente Leitfähigkeit aller Salze ist dieselbe. In Bezug auf die Verdünnungen, bei welchen dieser gleiche Grenzwert erreicht wird, glaubt Bouty einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Verhalten der wasserfrei und der mit Krystallwasser anschliessenden Salze aussprechen zu müssen, indem die letzteren eine weit grössere Verdünnung beanspruchen. Den gleichen Unterschied findet er bei den Überführungszahlen von Hittorf, indem für wasserfreie Salze die Überführungszahl 0.5 sein soll, während wasserhaltige Salze abweichende und von der Konzentration abhängige Zahlen zeigen.

Auf Grund dieser Betrachtungen unterscheidet Bouty nun normale und anormale Salze; erstere haben die Überführungszahl 0.5 und fügen sich seinem Gesetz, letztere haben eine andere Überführungszahl und eine andere molekulare Leitfähigkeit. Indessen konstatiert er auch eine grössere Anzahl anormaler Salze, die wasserfrei krystallisieren.

Während die Salze, deren Bouty eine grosse Zahl untersucht hat, sich einigermassen seinem Satz fügen, wenn auch nur in grober Annäherung, so gelingt es nicht, die Säuren und Basen unter ein allgemeines Gesetz zu bringen. Die sehr mannigfaltigen Leitfähigkeitsverhältnisse, welche sich bei diesen zeigen, versucht er allerdings durch die Annahme verschiedener Hydrate zu erklären, doch sind überall Willkürlichkeiten erforderlich, um diesen Zweck notdürftig zu erreichen. so dass es um so weniger notwendig ist, auf sie einzugehen, als gleichzeitig diese Verhältnisse durch die Entdeckung des „Verdünnungsgesetzes“ der Säuren (S. 653) vollkommen aufgeklärt wurden. So ist denn die Forschung über diese an sich überaus fleissigen Untersuchungen fortgeschritten, ohne sie verwerten zu können.

**33. Leitfähigkeit gemengter Elektrolyte.** Leitfähigkeitsbestimmungen an Gemengen verschiedener Elektrolyte sind in früherer Zeit nur selten ausgeführt worden; auch haben die Versuche hierüber von Bouchotte<sup>1)</sup>, Paalzow<sup>2)</sup>, Bender<sup>3)</sup> und Klein<sup>4)</sup>, die sämtlich mit ziemlich konzentrierten Lösungen angestellt wurden, keine sehr bestimmten

<sup>1)</sup> C. r. 62, 955. 1864.

<sup>2)</sup> Pogg. 136, 493. 1869.

<sup>3)</sup> Wied. 22, 197. 1884.

<sup>4)</sup> Wied. 27, 162. 1886.



Ergebnisse zu Tage gefördert. Die Notiz von Bouchotte, welcher mit einigen Zink- und Kupfersalzen gearbeitet hat, enthält nur allgemeine Angaben ohne Zahlenmaterial; es war gefunden worden, dass die Leitfähigkeit jedes Salzes nicht nach Massgabe der gesamten Wassermenge wirkte, bei verdünnten Lösungen eignet sich jedes Salz einen Teil des gesamten Wassers an und wirkt als Leiter entsprechend dieser partiellen Verbindung. Die Leitfähigkeit eines Gemisches von Zink- und Kupfersulfat ist grösser, als die aus den Einzelwerten berechnete.

Paalzow fand, dass weder die Leitfähigkeit des Gemisches gleich dem Mittel der Leitfähigkeiten, noch der Widerstand des Gemisches gleich dem Mittel der Widerstände der Gemenganteile sich ergab; der Widerstand lag dem der besserleitenden Flüssigkeit näher.

Bei den Versuchen von Bender war der Gesichtspunkt das Aufsuchen „korrespondierender“ Lösungen, d. h. solcher, die beim Vermischen ihre Eigenschaften gegenseitig nicht beeinflussen. Durch die Untersuchung anderer Eigenschaften war Bender zu der Meinung gekommen, dass solche Lösungen die gelösten Stoffe stets in einfachem Molekularverhältnis enthalten, für die Leitfähigkeit oder den Widerstand soll bei Chlorkalium und Chlornatrium dies Verhältnis 3:4 sein.

Klein beobachtete, dass die Leitfähigkeit der Gemenge zweier Salze dem arithmetischen Mittel der beiden Einzelwerte nahe kommt, aber stets etwas grösser gefunden wird, als das Mittel. Dies entspricht dem Ergebnis von Paalzow.

Die erste klare Einsicht in diese Verhältnisse verdanken wir Arrhenius<sup>1)</sup>. Zur Aufklärung der vorhandenen Beziehungen war es zunächst zweckmässig, statt der bis dahin benutzten Neutralsalze, deren molekulare Leitfähigkeit sich mit der Verdünnung nur wenig ändert, die in dieser Hinsicht viel empfindlicheren Säuren zu wählen. Es ergab sich, alsbald, dass im allgemeinen zwei Lösungen verschiedener Säuren ihre Leitfähigkeit gegenseitig nicht unbeeinflusst lassen, dass es aber stets möglich ist, durch Verdünnen der einen oder der anderen Lösung zwei Lösungen zu erhalten, deren Leitfähigkeit beim Vermischen gleich dem arithmetischen Mittel der Leitfähigkeiten beider Lösungen wird. Solche Lösungen, welche den von Bender sogenannten korrespondierenden entsprechen, nennt Arrhenius isohydrisch. Von der Beschaffenheit zweier isohydrischer Lösungen kann man sich folgende Vorstellung machen. Denkt man sich in einem Gefäss, in dem zwei parallele gegenüberliegende Wände die Elektroden bilden, die beiden Flüssigkeiten

<sup>1)</sup> Wied. 30, 51. 1887.

zuerst getrennt übereinander geschichtet und die gesamte Leitfähigkeit bestimmt, so ändert sich beim Vermischen der Lösungen diese Leitfähigkeit nicht, wenn die Lösungen isohydrisch sind. Andernfalls kann sie sowohl grösser, wie kleiner werden.

In Bezug auf die isohydrischen Lösungen von Säuren stellte Arrhenius zunächst fest, dass wenn zwei Lösungen zu gleichen Volumen vermischt sich isohydrisch zeigen, sie dieselbe Eigenschaft auch für jedes andere Volumverhältnis haben. So wurde z. B. eine Lösung von Oxalsäure, die das spezifische Leitvermögen  $4.947 \times 10^{-8}$  besass, mit einer Essigsäure von  $4.837^1$ ) isohydrisch befunden. Verschiedene Gemenge ergaben:

|                        |                  |  | beob. | ber.   |
|------------------------|------------------|--|-------|--------|
| 10 Vol. Essigsäure mit | 8 Vol. Oxalsäure |  | 4.868 | 4.863  |
| 10 „ „ „               | 10 „ „           |  | 4.896 | 4.892  |
| 8 „ „ „                | 10 „ „           |  | 4.922 | 4.921. |

Ebenso gab Essigsäure von 12.18 mit Salzsäure von 14.54 Leitvermögen

|                        |                  |  | beob. | ber.  |
|------------------------|------------------|--|-------|-------|
| 10 Vol. Essigsäure mit | 1 Vol. Salzsäure |  | 12.37 | 12.39 |
| 10 „ „ „               | 2 „ „            |  | 12.58 | 12.57 |
| 10 „ „ „               | 4 „ „            |  | 12.87 | 12.85 |
| 10 „ „ „               | 7 „ „            |  | 13.18 | 13.15 |
| 10 „ „ „               | 10 „ „           |  | 13.40 | 13.36 |
| 10 „ „ „               | 15 „ „           |  | 13.58 | 13.59 |
| 5 „ „ „                | 10 „ „           |  | 13.81 | 13.76 |
| 2 „ „ „                | 10 „ „           |  | 14.20 | 14.15 |
| 1 „ „ „                | 10 „ „           |  | 14.34 | 14.83 |

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Zahlen ist innerhalb weniger Tausendstel vorhanden.

Wenn zwei Lösungen einzeln mit einer dritten isohydrisch sind, so sind sie auch untereinander isohydrisch. So wurde gefunden, dass Phosphorsäure vom Leitvermögen 225.6 mit Salzsäure von 168.8 und mit Oxalsäure von 139.7 isohydrisch ist, denn es gab

|                          |                  | beob. | ber.  |
|--------------------------|------------------|-------|-------|
| 1 Vol. Phosphorsäure mit | 1 Vol. Salzsäure | 197.2 | 197.2 |
| 1 „ „ „                  | 1 „ Oxalsäure    | 182.8 | 182.6 |

Als nun gleiche Volume Salzsäure und Oxalsäure gemischt wurden, fand sich die Leitfähigkeit 153.6, während der berechnete Wert 154.1 ist.

Im übrigen ergab sich, dass die spezifische Leitfähigkeit solcher Säuren, welche miteinander isohydrisch sind, von gleicher Grössenordnung sich zeigt. Es ist dies ein bequemes Mittel, um isohydrische

<sup>1)</sup> Alle folgenden Zahlen sind mit  $10^{-8}$  zu multiplizieren.

Lösungen aufzusuchen, indem man dadurch von vornherein mit annähernd richtigen Verhältnissen beginnen kann. Da die molekulare Leitfähigkeit die bekannten ausserordentlich grossen Unterschiede aufweist, so folgt, dass ebensolche Unterschiede für die molekularen Konzentrationen der isohydrischen Säurelösungen bestehen. In der That ist mit normaler Essigsäure eine Salzsäurelösung isohydrisch, welche im Liter nur 0.00475 Äquivalente Chlorwasserstoff enthält, also einen um das 211 fache geringeren Titer hat, als jene.

Zur Zeit, als diese Thatsachen ermittelt wurden, war die Dissociationstheorie der Elektrolyte noch nicht aufgestellt. Arrhenius hat später gezeigt, dass sie sich alle als notwendige Schlussfolgerungen aus dieser Theorie ableiten lassen; sie stellen sich als bestimmte Fälle chemischen Gleichgewichtes dar. Durch diesen Umstand entziehen sie sich der Besprechung an dieser Stelle; in dem von den Gleichgewichtszuständen der Ionen handelnden Kapitel werde ich später auf sie zurückkommen.

**34. Andere Lösungsmittel.** Das Wasser nimmt in Bezug auf seine Fähigkeit, elektrolytische Lösungen zu bilden, oder Stoffe in Ionen zu spalten, eine ausgezeichnete Stellung ein, welche keinem anderen Stoffe in annähernd gleichem Grade zukommt. Doch sind immerhin einige Fälle bekannt, in welchen auch andere Flüssigkeiten, die ebenso wie Wasser für sich sehr schlechte Leiter sind, mit anderen Nichtleitern elektrolytische Lösungen bilden können.

Chlorwasserstoff, welcher mit Wasser eine der bestleitenden Flüssigkeiten bildet, giebt in Kohlenwasserstoffen nahezu isolierende Lösungen. Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von J. Kablukoff<sup>1)</sup> angestellt worden, ohne indessen über die erste Orientierung hinausgegangen zu sein. Die Leitfähigkeit der Lösungen war in Benzol am geringsten; Xylol, Hexan und Äther gaben zunehmend bessere Leitung, die indessen auch bei letzterem nur sehr gering war. Die molekulare Leitfähigkeit in Äther betrug 0.000061, wenn das Lösungsvolum für ein Molekulargewicht 0.88 l war; bei steigender Verdünnung nahm merkwürdigerweise die molekulare Leitfähigkeit ab, während sie in wässrigen Lösungen ausnahmslos zunimmt, so dass man zweifeln möchte, ob es sich hier um eine elektrolytische Leitung handelt.

In alkoholischen Lösungen wurde viel bessere Leitung beobachtet. Methylalkohol gab für  $v = 6.56$  bis  $97.161$   $\mu = 95.3$  bis  $117.1$ , also nur etwa dreimal geringere Leitfähigkeit, als wässrige Lösungen. Bei Äthylalkohol wurde für  $v = 0.55$  bis  $47.5$   $\mu = 8.11$  bis  $24.5$  beobachtet.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 429. 1889.

Isobutylalkohol gab für  $v = 0.49$  bis  $v = 146.6$   $\mu = 2.15$  bis  $3.99$  und endlich Amylalkohol für  $v = 3.42$  bis  $25.42$   $\mu = 1.79$  bis  $1.25$ . Es ist bemerkenswert, dass Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol das normale Verhalten des Anwachsens der molekularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung, wenn auch in zunehmend geringerem Masse aufweisen, während Amylalkohol das entgegengesetzte Verhalten, ähnlich wie Äther, zeigt. Setzt man dem Amylalkohol etwa 1 Prozent Wasser zu, so wird die molekulare Leitfähigkeit ziemlich unabhängig von der Verdünnung, bei noch mehr Wasser nimmt sie mit steigender Verdünnung zu, wobei gleichzeitig der Wert auf das Doppelte und mehr im Vergleich zur Lösung in reinem Alkohol gestiegen ist.

Einen Fall, in welchem das Lösungsmittel sich dem Wasser viel ähnlicher verhält, hat E. Bouty<sup>1)</sup> in der Salpetersäure gefunden. In möglichst wasserfreier Säure (sie enthielt  $0.07 \text{ H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{ HNO}_3$ ) lösen sich die Alkalinitrate gut auf und vermehren die Leitfähigkeit der Säure proportional ihrer Menge, denn auf Zusatz von 1.64, 2.50 und 3.38 Molekeln Ammoniumnitrat zu 100 Mol. Salpetersäure nahm die Leitfähigkeit um 6.94, 6.98 und 7.01 (berechnet auf eine Molekel Salz) zu. Bei Anwendung verschiedener Salze betrug ihre molekulare Leitfähigkeit

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | 6.990 |
| $\text{KNO}_3$           | 6.924 |
| $\text{RbNO}_3$          | 7.035 |
| $\text{TlNO}_3$          | 6.871 |
| $\text{NaNO}_3$          | 6.068 |

Die Einheit ist die Leitfähigkeit der Salpetersäure, welche gleich 0.0693 von der einer normalen Salpetersäurelösung gefunden wurde; die Versuche wurden bei  $0^\circ$  angestellt. Reduziert man die Zahlen auf die gebräuchlichen Einheiten, so ergeben sie sich auf etwa ein Fünftel höher, als die molekularen Leitfähigkeiten derselben Salze in wässriger Lösung. Die Beziehung der Werte untereinander bleibt bestehen, indem wie in wässriger Lösung die Ionen  $\text{NH}_4$ , K, Rb und Tl annähernd gleich schnell wandern, während Natrium eine merklich kleinere Geschwindigkeit hat. Dieser Parallelismus ist sehr bemerkenswert.

Über die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen sind mancherlei Versuche gemacht worden. So liegen Beobachtungen von Fitzpatrick<sup>2)</sup> vor, welcher dieselben Salze in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol untersucht hat; ich gebe sie nicht wieder, da auf die Herstellung wasser-

<sup>1)</sup> C. r. 106, 595. 1888.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (5) 24, 377. 1887.

freier Lösungsmittel keine besondere Sorgfalt verwandt wurde. Vorher hatte G. Vicentini<sup>1)</sup> ähnliche Versuche, auch ohne bestimmte Ergebnisse, ausser dass die alkoholischen Lösungen sehr viel schlechter leiten, als Wasser, angestellt; auch er scheint wasserhaltigen Alkohol benutzt zu haben.

Eingehendere Studien über die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen sind endlich 1892 von B. Völlmer<sup>2)</sup> durchgeführt worden, welcher die notwendige grösste Sorgfalt auf die Erlangung wasserfreien Alkohols wendete. Es ergab sich, dass die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung zunimmt und ähnlich wie bei wässrigen Lösungen einem Grenzwert zustrebt, welcher etwa ein Drittel von dem für diese gefundenen ist. Es zeigt sich also auch hier ein Parallelismus ähnlich wie ihn Bouty für Salpetersäure gefunden hat. Einige der von Völlmer beobachteten Zahlen sind nachstehend verzeichnet; sie gelten für 18°.

| LiCl     |       | KJ       |       | NaJ      |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| $\nu$    | $\mu$ | $\nu$    | $\mu$ | $\nu$    | $\mu$ |
| 5.92     | 10.14 | 27.0     | 22.47 | 8.70     | 17.95 |
| 60.5     | 19.18 | 270      | 32.25 | 27.5     | 21.98 |
| 605      | 26.50 | 2700     | 43.12 | 281      | 30.52 |
| 1910     | 28.88 | 8550     | 45.20 | 2810     | 35.85 |
| 6060     | 29.83 | 27400    | 45.85 | 8880     | 37.16 |
| 19300    | 30.4  | $\infty$ | 46.1  | 28100    | 37.60 |
| $\infty$ | 30.9  |          |       | $\infty$ | 37.9  |

Die anderen Grenzwerte sind  $\text{KC}^2\text{H}^3\text{O}^2 = 31.3$ ,  $\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2 = 26.3$ ,  $\text{NaCl} = 35.6$ ,  $\text{AgNO}^3 = 35.6$ . Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung ist in grober Annäherung gültig, denn  $\text{K} - \text{Na}$  ist 8.2 und 5.0.

Versucht man das Verdünnungsgesetz anzuwenden, so zeigt es sich nur in erster Annäherung gültig. So gaben beispielsweise die Beobachtungen am Kaliumacetat

| $\nu$    | $\mu$ | $\alpha$ | 100 K |
|----------|-------|----------|-------|
| 11.4     | 8.28  | 0.264    | 0.82  |
| 113      | 17.18 | 0.548    | 0.59  |
| 1120     | 27.0  | 0.860    | 0.47  |
| 3520     | 29.2  | 0.982    | 0.36  |
| $\infty$ | 31.3  |          |       |

Der Koeffizient nimmt für Verdünnungen, welche sich wie 1:300 verhalten, um etwas mehr als die Hälfte seines Wertes ab. Andere

<sup>1)</sup> Mem. Acc. Torino 36, 1884 nach Beibl. 9, 131. 1885.

<sup>2)</sup> Dissertation, Halle a. S. 1892.

Stoffe, wie Chlorlithium, verhalten sich in gleichem Sinne noch schlechter. Es sind dies Abweichungen in demselben Sinne, wie sie bei den stark dissociierten Stoffen in wässerigen Lösungen gefunden wurden, nur bei viel kleineren Dissociationen. Eine Erklärung derselben ist noch nicht bekannt. Es ist denkbar, dass sie auf derselben Ursache beruhen, welche bei Lösungsmitteln wie Amylalkohol und Äther die normale Wirkung der Verdünnung auf Erhöhung der molekularen Leitfähigkeit umkehrt; im Falle des Äthylalkohols würde diese Wirkung viel geringer sein und sich nur in einer Verkleinerung der für hohe Verdünnungen gültigen Werte äussern, wie der Versuch ergeben hat.

35. **Leitfähigkeit in gemengten Lösungsmitteln.** Weit verwickelter sind naturgemäss die Erscheinungen, welche man bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer Lösungsmittel beobachtet. Die Versuche in dieser Richtung sind vorwiegend mit Gemengen von Wasser und Alkohol angestellt worden<sup>1)</sup>, doch haben sie meist nur Zahlenmaterial geliefert, das ohne weitere Verwertbarkeit den Archiven der Wissenschaft einverleibt werden musste. Nur Lenz stellte eine verhältnismässig einfache Beziehung bei Lösungen von Jodkalium in wässrigem Alkohol fest; er fand, dass die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Verdünnung stets dieselbe blieb, wenn man das Wasser der Lösungen teilweise durch Alkohol ersetzte, während der absolute Wert sich bedeutend, bei Alkohol von 70 Prozent um das 3·7 fache ändert. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Verdünnung darstellen, lassen sich somit aus der für reines Wasser gültigen für alkoholhaltige Lösungen ableiten, wenn man sie mit einem bestimmten, nur vom Alkoholgehalt abhängigen Faktor multipliziert.

Um diese Beziehung nachzuweisen, sind in der nachstehenden Tabelle die Widerstände (nicht die Leitfähigkeiten) der wässerigen Lösungen für jede Verdünnung gleich 100 gesetzt; wie man sieht, sind die Werte jeder Horizontalreihe nahezu gleich.

| Proz. Alkohol | 21  | 41  | 81  | ber. |
|---------------|-----|-----|-----|------|
| 0             | 100 | 100 | 100 | 100  |
| 10            | 137 | 139 | 139 | 138  |
| 20            | 173 | 178 | 179 | 177  |
| 30            | 211 | 227 | 218 | 215  |
| 40            | 247 | 256 | 257 | 254  |
| 50            | 283 | 295 | 297 | 292  |
| 60            | 320 | 334 | 336 | 330  |
| 70            | 357 | 374 | 375 | 369  |

<sup>1)</sup> Stephan, Wied. 17, 673. 1882. — Lenz, Mém. Pet. Ak. 30, Nr. 9. 1882.

Die Übereinstimmung ist namentlich bei den verdünnteren Lösungen auffallend.

Eine gleich einfache Beziehung besteht für die Überführungszahlen: sie sind beim Jodkalium unabhängig vom Alkoholgehalte und gleich denen in rein wässriger Lösung.

Indessen ist dies Verhalten keineswegs allgemein; Jodkadmium schliesst sich in keiner Weise diesen einfachen Regeln an.

In eingehender Weise hat S. Arrhenius<sup>1)</sup> die Frage studiert, in welcher Weise die Leitfähigkeit eines Elektrolyts durch Zusatz eines Nichteлектроlyts zu seiner wässrigen Lösung geändert wird. Indem er beide Stoffe, die Elektrolyten und die Nichtleiter in mannigfaltiger Weise änderte, gelangte er zu folgenden allgemeinen Schlüssen:

Die Leitfähigkeit wird durch den Zusatz des Nichteлектроlyts stets vermindert, ebenso wie die Fluidität (I, 562). Der Einfluss ist für verschiedene Stoffe verschieden; er schwankt für ein Volumprozent Zusatz zwischen 1.5 und 4 Prozent des Leitvermögens der rein wässrigen Lösung. Diese Änderung hängt zunächst von der Beschaffenheit des Elektrolyts ab und ist mit Rücksicht auf diese um so grösser, je weniger der Elektrolyt dissociiert ist. Für stark dissociierte Stoffe, wo der Einfluss der Zusätze relativ am reinsten zu Tage tritt, ist die Reihenfolge der Wirksamkeit die folgende: Aceton, Methylalkohol, Äther, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Rohrzucker; bei wenig dissociierten sind Abweichungen vorhanden.

Man hat somit zwei Ursachen des Einflusses anzunehmen; einmal ändert sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, indem sie ausnahmslos kleiner wird, zweitens ändert sich die Dissociation, und zwar wird auch diese durch den Zusatz des Nichtleiters vermindert, wie aus dem gesteigerten verkleinernden Einfluss derselben bei schwach dissociierten Stoffen hervorgeht. Diese Änderung ist, wie Arrhenius im einzelnen nachweist, bei stark dissociierten Stoffen nur gering, so dass man bei ihnen die erste Ursache als wesentlich allein wirksam ansehen darf.

Indem man die Beobachtung von Lenz benutzt, dass die Überführungszahl des Jodkaliums durch Alkoholzusatz nicht geändert wird, und ein gleiches Verhalten bei den anderen Zusätzen annimmt, was sehr wahrscheinlich ist, kann man den Einfluss berechnen, welchen die zugesetzten Nichtleiter auf die Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen Ionen haben. In Prozenten des Wertes bei reinem Wasser und für den

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 9, 487. 1892.

Zusatz von einem Volumprozent ist die Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit folgende:

|                      | Aceton | Methyl-<br>alkohol | Äther | Äthyl-<br>alkohol | Isopropyl-<br>alkohol | Rohr-<br>zucker |
|----------------------|--------|--------------------|-------|-------------------|-----------------------|-----------------|
| Wasserstoff          | 1.54   | 1.59               | 1.55  | 1.77              | 1.91                  | 2.32            |
| Hydroxyl             | —      | —                  | —     | 1.76              | 1.87                  | —               |
| Einwertige Ionen     | 1.62   | 1.75               | 1.99  | 2.34              | 2.56                  | 2.99            |
| Zweiwertige Anionen  | 2.14   | 2.06               | 2.27  | 2.65              | 2.95                  | 3.64            |
| Zweiwertige Kationen | 1.73   | 1.86               | 2.21  | 2.89              | 2.85                  | 3.21            |

Weiter untersucht Arrhenius den Einfluss der Zusätze auf den Dissoziationsgrad. Auf die Halogenverbindungen des Quecksilbers und Kadmiuns wirken alle Zusätze annähernd gleich ohne individuelle Unterschiede. Bei schwachen Säuren sind die Verhältnisse verwickelter, doch lässt sich bemerken, dass Stoffe mit viel Hydroxylgruppen, wie Glykol, Glycerin, Mannit und die Zuckerarten die Dissociation relativ viel weniger beeinträchtigen, als die anderen Stoffe. Dies entspricht der grösseren „dissociierenden Kraft“ dieser Stoffe gegenüber Molekularkomplexen (I, 776).

36. **Leitfähigkeit übersättigter Lösungen.** Die älteren unklaren Anschauungen über Löslichkeit pflegten plötzliche Änderungen der Löslichkeitskurve, wie sie z. B. beim Natriumsulfat vorkommt, auf Änderungen im Zustande der gelösten Salze, statt auf solche der festen, mit der Lösung in Berührung stehenden Stoffe zurückzuführen. Infolge dessen hatte schon Kohlrausch gelegentlich<sup>1)</sup> geprüft, ob die Leitfähigkeit einer konzentrierten Salzlösung beim Durchgang durch den Sättigungspunkt irgend eine unstetige Änderung der Leitfähigkeit erkennen lasse, konnte aber (bei Salmiak und Natriumacetat) keine nachweisen. Später hat C. Heim<sup>2)</sup> die Frage eingehender studiert und ein gleiches Resultat erhalten. Er untersuchte die Sulfate von Zink, Natrium, Magnesium, ferner Natriumkarbonat und Calciumchlorid. Die beistehenden Kurven der Fig. 51 stellen die Widerstände verschiedener Lösungen von dem beigeschriebenen Salzgehalt auf 100 Teile Wasser dar; die Sättigungstemperaturen sind durch senkrechte Striche bezeichnet. Wie man sieht, ist nicht die mindeste Unstetigkeit zu erkennen. Es ist dies ein weiterer Beweis, dass der Sättigungspunkt für die Eigenschaften der in Lösung befindlichen Substanz in keiner Weise ein ausgezeichnete Punkt ist; vielmehr ist er nur der Punkt, bei welchem die Lösung

<sup>1)</sup> Wied. 6, 28. 1879.

<sup>2)</sup> Wied. 27, 643. 1886.



mit der festen Substanz, die sich aus der Lösung ausscheiden kann, im Gleichgewicht ist.

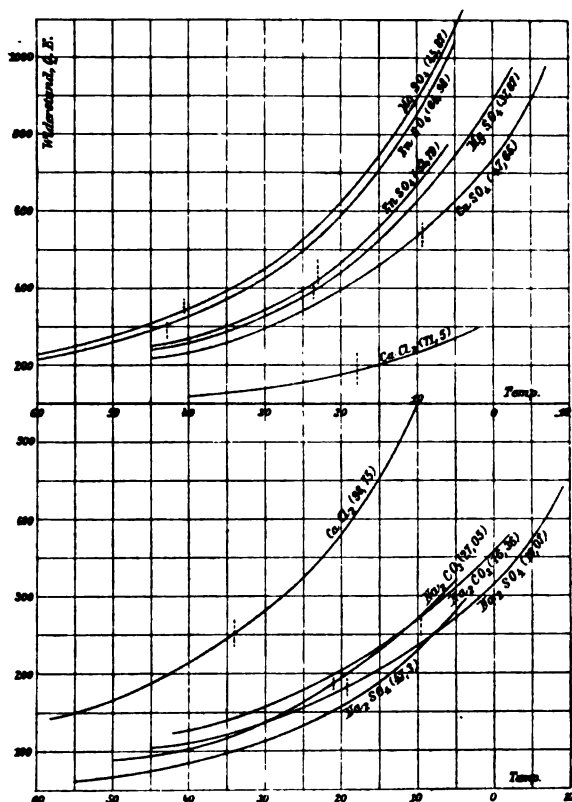


Fig. 51.

37. **Leitfähigkeit geschmolzener Elektrolyte.** Während bei gewöhnlicher Temperatur kein Elektrolyt flüssig ist, besitzen solche, welche einige hundert Grade oberhalb des Eispunktes schmelzen, ein erhebliches Mass von Leitfähigkeit. Der erste, welcher dies zu messen versucht hat, ist F. Braun<sup>1)</sup>, dessen Ergebnisse in angemessener Umrechnung in der nachstehenden Tabelle enthalten sind.

|               | Schmelzpunkt | Molekulare<br>Leitfähigkeit |
|---------------|--------------|-----------------------------|
| Bleichlorid   | 580°         | 125                         |
| Natriumnitrat | 314°         | 52                          |
| Silbernitrat  | —            | 29                          |
| Kaliumjodid   | 666°         | 76                          |

<sup>1)</sup> Pogg. 154, 161. 1875.

|                  | Schmelzpunkt | Molekulare<br>Leitfähigkeit |
|------------------|--------------|-----------------------------|
| Natriumchlorid   | 960°         | 81                          |
| Kaliumnitrat     | 342°         | 39                          |
| Natriumsulfat    | 1280°        | 21                          |
| Strontiumchlorid | 910°         | 13                          |
| Kaliumkarbonat   | 1150°        | 15                          |
| Zinkchlorid      | 262°         | 0.5                         |

Die Leitfähigkeit ist beim Schmelzpunkt beobachtet worden; durch Multiplikation der in  $10^{-7}$  Quecksilbereinheiten ausgedrückten spezifischen Leitfähigkeit mit dem in Litern gerechneten Molekularvolum erhält man die molekulare Leitfähigkeit der in diesem Buche benutzten Definition (S. 622) gemäss. Wie man sieht, ist von den Gesetzen, welche für die Lösungen gültig sind, bei dem obigen Zahlenmaterial nichts zu erkennen, wie denn auch überhaupt keinerlei allgemeine Beziehungen sich ergaben.

Der nächste Forscher, welcher sich derartigen Untersuchungen widmete, ist G. Fousserau<sup>1)</sup>. Er stellte seine Messungen nach der elektrometrischen Methode an und dehnte sie über ein grösseres Temperaturgebiet aus. Es ergab sich, dass die Leitfähigkeit stets mit der Temperatur zunimmt, und dass der auf die Volumeinheit bezogene Widerstand aller von ihm untersuchten Salze: Kaliumchlorat, Kalium-, Ammonium- und Natriumnitrat, Chlorzink von gleicher Grössenordnung, zwischen 1 und 4 Ohm für einen Würfel von 1 cm Seite ausfiel. Die von Braun beobachtete sehr geringe Leitfähigkeit des Chlorzinks findet sich bei Fousserau nicht wieder, vielmehr leitet nach ihm das Salz wie die anderen.

Die erhaltenen Zahlen sind nachstehend verzeichnet. Sie geben den Widerstand eines Würfels von 1 cm Seite in Ohm, um sie auf molekulare Leitfähigkeiten zu reduzieren, müssen sie in das Molekularvolum  $\varphi$  der geschmolzenen Salze dividiert werden. Letztere sind gleichfalls von Fousserau bestimmt worden, doch ist die Ausdehnung durch die Wärme nicht berücksichtigt.

|                  |              |      |      |      |
|------------------|--------------|------|------|------|
| Kaliumchlorat    | t = 359°     |      |      |      |
| $\varphi = 62.5$ | w = 4.19     |      |      |      |
|                  | $\mu = 14.9$ |      |      |      |
| Kaliumnitrat     | t = 329°     | 335° | 344° | 355° |
| $\varphi = 62.4$ | w = 1.66     | 1.57 | 1.47 | 1.81 |
|                  | $\mu = 37.6$ | 39.7 | 42.4 | 47.6 |

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 5, 354. 1885.

|                  |              |      |      |      |      |      |      |
|------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| Natriumnitrat    | t = 300°     | 308° | 310° | 320° | 330° | 340° | 356° |
| $\varphi = 44.8$ | w = 2.27     | 2.21 | 2.10 | 1.90 | 1.79 | 1.67 | 1.50 |
|                  | $\mu = 19.7$ | 20.2 | 21.3 | 23.6 | 25.0 | 26.8 | 29.8 |
| Ammoniumnitrat   | t = 154°     | 164° | 174° | 177° | 188° |      |      |
| $\varphi = 56.9$ | w = 3.09     | 2.72 | 2.57 | 2.43 | 2.09 |      |      |
|                  | $\mu = 18.4$ | 20.9 | 22.2 | 23.4 | 27.2 |      |      |
| Zinkchlorid      | t = 258°     | 265° | 280° | 288° | 296° | 302° | 310° |
| $\varphi = 53.1$ | w = 4.47     | 4.10 | 3.60 | 3.39 | 3.20 | 3.03 | 2.90 |
|                  | $\mu = 11.9$ | 13.0 | 14.7 | 15.7 | 16.6 | 17.5 | 18.3 |

Foussereau hat den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes mit dem der inneren Reibung verglichen und beide gleich für dasselbe Salz gefunden; das Verhältnis zwischen dem Widerstande und der inneren Reibung ist also nahezu unabhängig von der Temperatur. Für verschiedene Salze ist es im Verhältnis von 1 zu 20 verschieden.

Sehr eingehend hat sich endlich B. Poincaré mit der Leitfähigkeit geschmolzener Salze beschäftigt<sup>1)</sup>, nachdem er gemeinsam mit Bouty<sup>2)</sup> ein dazu geeignetes Verfahren ausgearbeitet hatte, welches in der Anwendung eigentümlicher Elektroden zur Bestimmung des Potentialunterschiedes an zwei Stellen des vom Strom durchflossenen Leiters nach der elektrometrischen Methode besteht. Die Elektrode wird aus einem Zopf von Asbest gebildet, welcher mit seinem breiteren Ende an einer Glasröhre befestigt ist; diese steht mit einem Gefäß in Verbindung, welches eine Lösung des zu untersuchenden geschmolzenen Salzes enthält und seinerseits mit einer unpolarisierbaren Elektrode verbunden ist. Mit dem äusseren spitzen Ende taucht der Zopf in das geschmolzene Salz, welches den Asbest imbibiert, und zwischen dem geschmolzenen Salz, der erstarrten Salzmasse an etwas entfernteren Stellen des Zopfes und der Lösung, welche den basalen Teil desselben tränkt, stellt sich eine genügende Leitung her, um die Messung des Potentials der Stelle, in welche die Spitze der Elektrode taucht, zu ermöglichen. Um die Leitfähigkeit zu erhalten, muss die verdunstende Feuchtigkeit stets ersetzt werden; dies geschieht aus dem Gefäß mit der Salzlösung, deren Zufluss durch einen eingeschalteten Hahn geregelt wird.

Später bediente sich Poincaré silberner Elektroden, indem er gleichzeitig dem zu untersuchenden Elektrolyt etwas von dem Silbersalz mit gleichem Anion zusetzte. Die Leitfähigkeiten geschmolzener Salze addieren sich sehr nahe, und es ist demnach leicht, eine Korrektion für den Zusatz anzubringen, falls eine solche nötig sein sollte. Das Silber-

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (6) 21, 289. 1890.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 52. 1889.

salz wirkt dahin, dass die Elektroden von Silber unpolarisierbar werden, und es genügt eine ausserordentlich kleine Menge desselben, um die Polarisation praktisch auf Null zu bringen.

Die von Poincaré beobachteten spezifischen Leitfähigkeiten in reziproken Ohm für einen Würfel von 1 cm Seite sind nachstehend zusammengestellt.

|                |   |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Silbernitrat   | t | 272°  | 282°  | 296°  | 310°  | 316° | 325° | 332° | 337° | 344° | 375° |
|                | λ | 0.97  | 1.00  | 1.06  | 1.09  | 1.13 | 1.16 | 1.18 | 1.19 | 1.21 | 1.32 |
| Ammoniumnitrat | t | 172°  | 187°  | 202°  | 213°  |      |      |      |      |      |      |
|                | λ | 0.320 | 0.369 | 0.397 | 0.447 |      |      |      |      |      |      |
| Kaliumchlorid  | t | 702°  | 730°  | 735°  | 770°  |      | 800° |      |      |      |      |
|                | λ | 1.20  | 1.63  | 1.82  | 2.05  |      | 2.40 |      |      |      |      |
| Natriumchlorid | t | 720°  | 740°  | 750°  | 770°  |      | 780° |      |      |      |      |
|                | λ | 2.87  | 3.22  | 3.40  | 3.77  |      | 4.05 |      |      |      |      |
| Calciumchlorid | t | 710°  | 744°  | 750°  | 760°  |      |      |      |      |      |      |
|                | λ | 1.00  | 1.13  | 1.16  | 1.22  |      |      |      |      |      |      |
| Bleichlorid    | t | 508°  | 520°  | 540°  | 605°  |      | 664° |      | 730° |      |      |
|                | λ | 1.56  | 1.60  | 1.71  | 2.00  |      | 2.32 |      | 2.66 |      |      |
| Kaliumbromid   | t | 710°  | 735°  | 750°  | 765°  |      | 770° |      | 790° |      |      |
|                | λ | 1.24  | 1.35  | 1.40  | 1.47  |      | 1.59 |      | 1.72 |      |      |
| Natriumbromid  | t | 710°  | 750°  | 760°  | 780°  |      | 800° |      |      |      |      |
|                | λ | 2.40  | 2.85  | 2.95  | 3.27  |      | 3.52 |      |      |      |      |
| Kaliumjodid    | t | 605°  | 618°  | 640°  | 650°  |      | 680° |      |      |      |      |
|                | λ | 1.00  | 1.08  | 1.07  | 1.16  |      | 1.29 |      |      |      |      |
| Natriumjodid   | t | 615°  | 650°  | 670°  | 680°  |      | 700° |      |      |      |      |
|                | λ | 2.00  | 2.30  | 2.43  | 2.59  |      | 2.72 |      |      |      |      |

Ausser diesen spezifischen Leitfähigkeiten hat Poincaré noch die molekularen für je eine bestimmte Temperatur ermittelt, indem er das spezifische und Molekularvolum des geschmolzenen Salzes bestimmte. Die Ergebnisse sind:

|                                         | Temp. | μ     |
|-----------------------------------------|-------|-------|
| Kaliumnitrat $\text{KNO}_3$             | 350°  | 39.7  |
| Natriumnitrat $\text{NaNO}_3$           | 350°  | 60.2  |
| Silbernitrat $\text{AgNO}_3$            | 350°  | 53.9  |
| Ammoniumnitrat $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | 200°  | 23.3  |
| Kaliumchlorid $\text{KCl}$              | 750°  | 81.3  |
| Natriumchlorid $\text{NaCl}$            | 750°  | 120.6 |
| Bleichlorid $\text{PbCl}_2$             | 600°  | 113.2 |
| Calciumchlorid $\text{CaCl}_2$          | 750°  | 58.8  |
| Kaliumbromid $\text{KBr}$               | 750°  | 79.4  |
| Natriumbromid $\text{NaBr}$             | 750°  | 113.4 |
| Kaliumjodid $\text{KJ}$                 | 650°  | 73.8  |
| Natriumjodid $\text{NaJ}$               | 650°  | 180.1 |
| Kaliumchlorat $\text{KClO}_3$           | 355°  | 27.8  |
| Natriumchlorat $\text{NaClO}_3$         | 265°  | 32.0  |

Diese Zahlen sind nicht vollkommen mit den übrigen in diesem Buche gegebenen vergleichbar, weil sie auf reziproke Ohms statt auf Quecksilbereinheiten bezogen sind; sie sind also mit dem Faktor 1.063 zu multiplizieren. Ich habe die Rechnung nicht ausgeführt, weil die übrigen Fehler wohl einen gleichen Betrag erreichen.

Was den Temperaturkoeffizienten der molekularen Leitfähigkeit anlangt, so wäre, um ihn zu bestimmen, die Kenntnis der Ausdehnung der Salze erforderlich. Poincaré hebt hervor, dass der Ausdehnungskoeffizient der geschmolzenen Salze von der Ordnung  $5 \times 10^{-4}$  sei, während der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, welcher aus den oben gegebenen Zahlen berechnet werden kann, zwischen 2 und  $6 \times 10^{-3}$  schwankt.

Für Kalium- und Natriumsalze mit gleichem Anion ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nahezu gleich: das Verhältnis der Leitfähigkeit bleibt somit das gleiche, unabhängig von der Temperatur. Dies Verhältnis ist 1.52, 1.48, 1.68, 1.76, 1.73, im Mittel 1.66 für die verschiedenen Salzpaare. Vergleicht man ferner die drei Halogenverbindungen des Kaliums bei gleichen Abständen von ihrer Schmelztemperatur, so findet man die molekularen Leitfähigkeiten ziemlich nahe gleich, nämlich bei 50° über dem Schmelzpunkt 81.3, 75.5 und 72.3. Für Natriumsalze gilt diese Beziehung in noch grösserer Annäherung: die Werte sind 120.6, 124.0, 123.6. Doch darf man naturgemäss die Bedeutung dieser an wenigen Beispielen gefundenen Beziehungen nicht überschätzen.

Was die Gemenge von geschmolzenen Salzen anlangt, so ist im grossen und ganzen ihre Leitfähigkeit die Summe der Werte, welche den Bestandteilen zukommen. Sehr angenähert stimmt diese Regel bei den Nitraten und Chloriden des Kaliums und Natriums. Ein Gemenge von Silber- und Kaliumnitrat gab etwas grössere Abweichungen, die indessen fünf Prozent nicht überstiegen; die beobachtete Leitfähigkeit war etwas geringer, als die berechnete.

Diese Ergebnisse sind insofern bemerkenswert, als sie einen Gegensatz zwischen geschmolzenen Elektrolyten und den durch Lösung elektrolitisch leitenden Stoffen erkennen lassen. Letztere erfahren durch Vermischung miteinander im allgemeinen sehr bedeutende Änderungen der Leitfähigkeit, sie gewinnen diese erst in messbarem Grade durch Mischung oder Lösung, während geschmolzene Elektrolyte nichts derartiges erkennen lassen. Es hat also den Anschein, als ob die Fähigkeit zur Bildung der zur Leitung geeigneten Ionen in letzterem Falle von der Gegenwart des zweiten Stoffes unabhängig ist, während im ersten diese Bildung überhaupt erst durch die Mischung ermöglicht wird. Freilich

sind die Versuche nur mit geschmolzenen Elektrolyten von annähernd gleicher Leitfähigkeit ausgeführt worden, und es bleibt die Frage zu beantworten, wie sich solche gegeneinander verhalten werden, deren Leitfähigkeit erhebliche Verschiedenheiten aufweist.

Gleichzeitig mit Poincaré bestimmte L. Graetz<sup>1)</sup> an einer Anzahl geschmolzener Salze die Leitfähigkeit. Seine Bestimmungen ergeben nur die spezifische, nicht die molekulare Leitfähigkeit; sie sind mittels der Methode von Kohlrausch unter Benutzung des Dynamometers ausgeführt worden. Die Zahlen bedeuten Quecksilbereinheiten und sind mit  $10^{-8}$  zu multiplizieren.

|      | SbCl <sup>3</sup> | SnCl <sup>2</sup> | CuCl |                   |                  |     |                   |                  |
|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|------------------|-----|-------------------|------------------|
| 100° | 7.35              | —                 | —    |                   |                  |     |                   |                  |
| 110° | 7.82              | —                 | —    |                   |                  |     |                   |                  |
| 120° | 8.09              | —                 | —    |                   |                  |     |                   |                  |
| 130° | 8.42              | —                 | —    |                   |                  |     |                   |                  |
| 140° | 8.78              | 6                 | 9    |                   |                  |     |                   |                  |
| 150° | 9.16              | 7.5               | —    |                   |                  |     |                   |                  |
| 160° | 9.51              | 12.5              | 16   |                   |                  |     |                   |                  |
| 170° | 10.05             | 22.5              | —    |                   |                  |     |                   |                  |
| 180° | 10.26             | 35                | 30   |                   |                  |     |                   |                  |
| 190° | 10.58             | 60                | —    |                   |                  |     | PbCl <sup>2</sup> |                  |
| 200° | 10.73             | 360               | 71   |                   |                  |     | 0.8               |                  |
| 210° | 11.28             | 625               | 102  |                   | KNO <sup>3</sup> | —   |                   |                  |
| 220° |                   | 1825              | 163  | ZnCl <sup>2</sup> | 3                | —   |                   |                  |
| 230° |                   | 3950              | 210  | 2                 | 21               | —   |                   |                  |
| 240° |                   | 5500              | 250  | 5                 | 235              | —   |                   |                  |
| 250° |                   | 6650*             | 325  | 10                | 2500             | 2.5 |                   |                  |
| 260° | CdJ <sup>2</sup>  | 7600              | 410  | 16*               | 3300             | —   |                   |                  |
| 270° | 2.5               | 8370              | 525  | 425               | 3500             | —   |                   |                  |
| 280° | 6                 | 8950              | 700  | 550               | 3550             | —   |                   | PbJ <sup>2</sup> |
| 290° | 15                | 9320              | 1000 | 900               | 4000             | 5.5 |                   | 6                |
| 300° | 55                | 9600              | 1420 | 1450              | 4700             | —   |                   | 120              |
| 310° | 130               | 9820              | 1590 |                   | 4900             | —   | ZnBr <sup>2</sup> | 450              |
| 320° | 750               | 10000             | 1700 |                   | 5800             | 10  | 59                | 1000             |
| 330° | 1475              | 10150             | 1770 |                   | 6000             | —   | 125               | 1450             |
| 340° | 1700              | 10270             | 1820 |                   | 6700*            | —   | 160               | 2100             |
| 350° | 1850              | 10320             | 1870 |                   | 7050             | 17  | 207               | 2500             |
| 360° | 1970              | CdCl <sup>2</sup> | 1890 |                   | 7400             | —   | 250               | 3000             |
| 370° | 2050              | 7                 | 1910 |                   | 7730             | 25  | 315               | 3600             |
| 380° | 2175              | 8.5               | 1925 |                   | 8120             | 34  | 365               | 4000*            |
| 390° | 2310              | 10                | —    |                   |                  | 41  | 430*              | 4400             |
| 400° | 2440*             | 13                | 1950 | ZnJ <sup>2</sup>  |                  | 75  | 504               | 4600             |
| 410° | 2600              | 16                | —    | 80                |                  | 160 | 580               |                  |
| 420° | 2780              | 19                | 1960 | 300               |                  | 400 | 650               |                  |

<sup>1)</sup> Wied. 40, 18. 1890.

|      | CdJ <sup>3</sup>  | CdCl <sup>3</sup> | CuCl  | ZnJ <sup>3</sup> | PbCl <sup>3</sup> | ZnBr <sup>3</sup> |
|------|-------------------|-------------------|-------|------------------|-------------------|-------------------|
| 430° | 3070              | 22                | —     | 500              | 750               | 735               |
| 440° | 3470              | 26                | 1960* | 680              | 1170              | 820               |
| 450° |                   | 30                | 1960  | 1050*            | 1750              | 900               |
| 460° |                   | 36                | 2120  | 1140             | 3000              | 1000              |
| 470° |                   | 43                | 2675  | 1240             | 4000              |                   |
| 480° |                   | 55                | 3225  | 1325             | 5300              |                   |
| 480° |                   | 75                | 3725  | 1420             | 6800              |                   |
| 490° |                   | 100               |       | 1500             | 11400             |                   |
| 500° | CdBr <sup>3</sup> | 330               |       | 1570             | 17000             |                   |
| 510° | 2.8               | 620               |       | 1660             | 22500*            |                   |
| 520° | 4                 | 980               |       |                  | 30000             |                   |
| 530° | 7                 | 1156*             |       |                  |                   |                   |
| 540° | 12.5              | 1240              |       |                  |                   |                   |
| 550° | 25                | 1320              |       |                  |                   |                   |
| 560° | 50                | 1390              |       |                  |                   |                   |
| 570° | 120               | 1470              |       |                  |                   |                   |
| 580° | 235               |                   |       |                  |                   |                   |
| 590° | 283*              |                   |       |                  |                   |                   |
| 600° | 288               |                   |       |                  |                   |                   |
| 610° | 296               |                   |       |                  |                   |                   |
| 620° | 302               |                   |       |                  |                   |                   |

Obwohl die vorstehenden Zahlen nicht molekulare Leitfähigkeiten sind, so geben sie doch, da die Molekularvolumen der verschiedenen Salze von gleicher Grössenordnung sind, einen guten Anhaltspunkt für die Beurteilung des allgemeinen Charakters dieser Grösse. Es zeigt sich, dass zunächst Antimontrichlorid ein Leiter niedriger Ordnung ist, als die anderen Verbindungen, da seine spezifische Leitfähigkeit sich um  $10^{-7}$  bewegt. Alsdann kommen die Halogenverbindungen des Kadmiums und Zinks<sup>1)</sup> mit Leitfähigkeiten zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-5}$ ; am besten leiten Chlorzinn, Chlorblei, Kaliumnitrat; in der Mitte steht Kupferchlorür. Von den Halogenverbindungen desselben Metalls pflegt das Jodid am besten zu leiten.

Besondere Aufmerksamkeit hat Graetz der Frage gewidmet, ob beim Schmelzpunkt (der in den Tabellen durch ein Sternchen bezeichnet ist) ein Sprung in der Leitfähigkeit eintritt. Ein solcher ist im allgemeinen nicht vorhanden, wohl aber pflegt in der Nähe des Schmelzpunktes die Leitfähigkeit sehr schnell mit der Temperatur zu wachsen, während oberhalb derselben das Wachstum wieder langsam wird. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit hat daher meist in der Nähe des Schmelzpunktes einen grössten Wert.

<sup>1)</sup> Graetz findet in Übereinstimmung mit Braun und im Gegensatz zu Poincaré eine geringe Leitfähigkeit des Zinkchlorids.

Bemerkenswert ist, wie oft die Salze schon unterhalb ihres Schmelzpunktes eine erhebliche elektrolytische Leitfähigkeit besitzen. Es ist schon erwähnt worden, dass schon früher W. Kohlrausch<sup>1)</sup> diese Tatsache bei den Halogenverbindungen des Silbers festgestellt und messend untersucht hat.

38. **Absolute Geschwindigkeit der Ionen.** Von E. Budde<sup>2)</sup> und F. Kohlrausch<sup>3)</sup> ist gezeigt worden, dass man die in absolutem Mass ausgedrückte molekulare Leitfähigkeit benutzen kann, um die Geschwindigkeit (in Centimetern pro Sekunde) zu berechnen, mit welcher die Ionen sich bewegen, wenn man eine bestimmte elektromotorische Kraft anwendet. Der Gedankengang lässt sich kurz folgendermassen darstellen.

Wir nehmen zwei parallele Elektroden von 1 cm Entfernung an und bringen dazwischen so viel von der Lösung, dass eine Grammmolekel des Elektrolyts darin enthalten ist. Lassen wir zwischen den Elektroden die elektromotorische Kraft von einem Volt wirken, so ist die in einer Sekunde übergehende Elektrizitätsmenge  $\epsilon$  gleich der molekularen Leitfähigkeit  $\mu$  des Elektrolyts in reziproken Ohm. Andererseits haftet an einer Grammmolekel jedes Elektrolyts die Elektrizitätsmenge von 96540 Coul., und das Verhältnis  $\frac{\epsilon}{96540} = \frac{\mu}{96540}$  giebt den Bruchteil der Entfernung eins an, welcher von jedem Ion des Elektrolyts in der Sekunde zurückgelegt sein muss, um die gesamte Menge  $\epsilon$  zu transportieren, d. h. die Geschwindigkeit in  $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ , mit welcher sich die Ionen bewegen.

Um hiernach einen bestimmten Fall zu berechnen, nehmen wir Chlorkalium bei 18°, dessen molekulare Leitfähigkeit gleich 105 in Quecksilbereinheiten ist; in reziproken Ohm beträgt sie 1.063 mal mehr, also 111.6. Der Quotient dieser Zahl durch 96540 ist 0.00115, d. h. die Ionen des Chlorkaliums bewegen sich unter der Wirkung von einem Volt pro Centimeter nicht schneller, als etwas über ein Tausendstel Centimeter in der Sekunde, oder sie würden unter diesen Umständen etwa eine Viertelstunde brauchen, um die Strecke von einem Centimeter zu durchmessen.

Nun wird diese Strecke von beiden Ionen gleichzeitig zurückgelegt, und zwar teilen sich Chlor und Kalium im Verhältnis 0.51 zu 0.49 in den Weg. Es beträgt demnach die Geschwindigkeit der Chlorionen für

<sup>1)</sup> Wied. 17, 642. 1882.

<sup>2)</sup> Pogg. 156, 618. 1875.

<sup>3)</sup> Wied. 6, 196. 1879.



das Stromgefälle von 1 Volt pro Centimeter 0.000586, die der Kaliumionen 0.000564 cm pro Sekunde. Dabei ist es nach dem Gesetz von Kohlrausch für die Geschwindigkeit gleichgültig, welcher Verbindung die Chlor- oder Kaliumionen angehören oder vielmehr angehört haben.

Hat man es mit mehrwertigen Ionen zu thun, so ist die Zahl von 96540 Coul. entsprechend zu vervielfachen, oder man muss die molekulare Leitfähigkeit durch die Valenzzahl dividieren. Dieser Quotient ist nun nichts, als die äquivalente Leitfähigkeit, und wir kommen dadurch zu der Regel, dass die absolute Geschwindigkeit eines Ions für das Stromgefälle von 1 Volt pro Centimeter gleich der äquivalenten Leitfähigkeit desselben, dividiert durch 96540, ist, falls die Leitfähigkeit in reziproken Ohm ausgedrückt wird. Ist sie, wie bisher gebräuchlich, in Quecksilbereinheiten gegeben, so wird der Faktor  $\frac{1.063}{96540}$

= 0.0000110. Demgemäss betragen die S. 641 in Quecksilbereinheiten gegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten bei 18° in absolutem Mass

$K = 0.00057$ ,  $NH^4 = 0.00055$ ,  $Na = 0.00035$ ,  $Li = 0.00026$ ,  $Ag = 0.00046$ ,  $H = 0.00300$ ,  $Ba = 0.00033$ ,  $Mg = 0.00029$ ,  $In = 0.00026$ .

$Cl = 0.00059$ ,  $In = 0.00061$ ,  $NO^3 = 0.00053$ ,  $ClO^3 = 0.00046$ ,  $C^2H^3O^2 = 0.00029$ ,  $OH = 0.00157$ .

Für andere Stromgefälle hat man die Zahlen mit dem entsprechenden Koeffizienten  $\frac{\text{Volt}}{\text{Centimeter}}$  zu multiplizieren.

Es ist zu bemerken, dass derartigen Rechnungen die Grenzwerte der Leitfähigkeit zu Grunde gelegt werden müssen. Bei endlichen Konzentrationen, wo die Dissociation nicht vollständig ist, beteiligen sich nicht alle Ionen an dem Transport, und die Zahl von 96540 würde demnach zu verkleinern sein. Da aber der Bruchteil der dissociierten Molekeln aus dem Verhältnis der Leitfähigkeit bei endlicher zu der bei unendlicher Verdünnung abgeleitet zu werden pflegt, gelangt man offenbar wieder auf denselben Punkt zurück.

Die Ergebnisse dieser Überlegungen und Rechnungen sind von O. Lodge<sup>1)</sup> einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, indem er in eine Röhre von gemessener Länge Gelatine mit einem Indikator, wie Silbersulfat oder Phenolphthalein brachte, die Enden der Röhre in Lösungen der zu untersuchenden Elektrolyte tauchte und eine elektromotorische Kraft von bekannter Grösse auf das System wirken liess. An dem Indikator liess sich das Fortschreiten des Ions beobachten.

<sup>1)</sup> Brit. Assoc. Report 1886, S. 389.

Die Versuche sind als vorläufige mitgeteilt worden, doch scheinen weiterhin keine definitiven angestellt worden zu sein. Die Ergebnisse stimmen mit den von Kohlrausch berechneten überein, soweit die geringe Genauigkeit der Experimente dies festzustellen erlaubte. So ergab sich die Geschwindigkeit des Wasserstoffs gleich 0.0029 (ber. 0.0030); andere Zahlen wichen allerdings stärker ab, doch will O. Lodge dieselben nur als erste Annäherungen gelten lassen. Bei der Ausführung genauerer Versuche würde allerdings auch die Theorie derselben genauer auszuarbeiten sein.

**39. Berechnung der auf die Ionen wirkenden mechanischen Kräfte.** Dividiert man die Energie, welche zu einer bestimmten Bewegung der Ionen verbraucht wird, durch die Strecke, welche sie dabei zurücklegen, so erhält man die Kraft, welche während der Bewegung auf die Ionen gewirkt hat, oder das Mass des Reibungswiderstandes, welchen sie erfahren haben. Auch diese Rechnung ist zuerst von F. Kohlrausch (a. a. O.) ausgeführt worden.

Die Bewegung von 96540 Coul. durch den Potentialfall von einem Volt pro Centimeter ergibt, da ein Volt  $\times$  Coul. gleich  $10^7$  absoluten Einheiten ist, den Energiebetrag von  $9.65 \times 10^{11}$  absoluten Einheiten und, wenn  $v$  die Geschwindigkeit des Ions ist, eine Kraft von  $\frac{9.65 \times 10^{11}}{v}$  absoluten Einheiten. Um diese letzteren auf ein anschauliches Mass zu reduzieren, erinnern wir uns, dass das Gewicht von einem Gramm gleich 980 absoluten Krafteinheiten ist; die fragliche Kraft ist also gleich  $\frac{9.65 \times 10^{11}}{v \times 980}$  Grammgewicht.

Nehmen wir, um einen bestimmten Fall zu haben, das schnellste aller Ionen, den Wasserstoff, so haben wir  $v = 0.003$  und daher die Kraft gleich  $\frac{9.65 \times 10^{11}}{0.003 \times 980} = 3.3 \times 10^{11}$  Grammgewicht, gleich 330 000 000 Kilogramm. Um also ein Gramm Wasserstoffionen mit einer Geschwindigkeit von einem Centimeter in der Sekunde durch Wasser laufen zu lassen, muss ein Zug gleich dem Gewicht von 330 Millionen Kilogramm angebracht werden. Dieses Gewicht hat eine würfelförmige Wassermasse von etwa 55 m Seite.

Diese Zahl stellt nicht etwa die Kraft dar, mit welcher die Ionen „aneinander haften“, sondern die Kraft, welche zur Überwindung der Bewegungshindernisse erforderlich ist, die die Ionen bei ihrer Wanderung im Lösungsmittel erleiden. Die ausserordentliche Grösse dieser Kraft hängt mit der sehr weitgehenden Teilung des Stoffes zusammen (I, 698).

Für die Kraft, welche auf eine Grammolekel Harnstoff bei der Diffusion wirkt, ist aus der Diffusionskonstanten der Wert von  $2.5 \times 10^9$  Kilogrammgewicht berechnet worden. Führt man die oben mitgeteilte Rechnung für das Ion der Essigsäure durch, dessen Geschwindigkeit, 0.00029, sehr nahe zehnmal kleiner als die des Wasserstoffs ist, so folgt für die Reibung bei der Elektrizitätsleitung  $3.3 \times 10^9$  Kilogrammgewicht. Beide Zahlen sind sonach annähernd gleich, und es liegt der Schluss nahe, dass es sich in beiden Fällen um dieselben Bewegungshindernisse handelt, welche ein Molekularkomplex erleidet, unabhängig davon, ob die treibende Kraft in einem Falle von der elektrostatischen Wirkung auf die elektrische Ladung des Ions, oder im anderen Falle vom osmotischen Druck herrührt. Zwar handelt es sich in beiden Fällen um verschiedene Komplexe, die Molekel  $\text{CON}^2\text{H}^4$  und das Ion  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ , doch sind erfahrungsgemäss sowohl die Diffusionsgeschwindigkeiten wie die Wanderungsgeschwindigkeiten der zusammengesetzten Stoffe wesentlich von der Zahl der Atome in der Molekel abhängig, welche 8, resp. 7 beträgt und somit einen annähernden Vergleich gestattet.

Die eben dargelegte merkwürdige Übereinstimmung ist von W. Nernst entdeckt und zu einer Theorie der Diffusion verwertet worden<sup>1)</sup>, deren auf Nichtelektrolyte bezüglicher Teil schon früher (I, 697) dargelegt worden ist. Die Theorie der Diffusion der Elektrolyte kann erst später, bei Gelegenheit der Flüssigkeitsketten behandelt werden.

Kohlrausch hat (a. a. O. S. 207) schliesslich gezeigt, dass die Reibungskoeffizienten, zu welchen aus jenen Werten man bei den gebräuchlichen Annahmen über die Dimensionen und die Anzahl der Atome gelangt, von gleicher Grössenordnung sind, wie die an Wasser direkt beobachteten. So würde, wenn ein Molekulargewicht oder 18 g Wasser zu einer molekularen Schicht ausgebreitet durch Wasser mit der Geschwindigkeit eins bewegt wird, dazu eine Kraft von  $2.3 \times 10^8$  Kilogrammgewicht erforderlich sein. Die Zahl ist allerdings mehr als zehnmal kleiner, als die für Harnstoff gefundene, doch immerhin wenigstens noch mit ihr vergleichbar. Es sind also keineswegs ausserordentliche Eigenschaften der Stoffe, welche zu diesen ungewöhnlichen Zahlen geführt haben, sondern diese sind nur durch die ausserordentliche Kleinheit der „molekularen Dimensionen“ verursacht.

**40. Zusammenstellung von Messungen der molekularen Leitfähigkeit.** Wegen der vielfachen Verwertung der Leitfähigkeit in anderen Gebieten der Wissenschaft habe ich nachstehend die wichtigsten der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. ph. Ch. 2, 613. 1888.

hierüber bekannten Daten zusammengestellt. Eine ganz vollständige Sammlung aller publizierten Zahlen ist dabei nicht beabsichtigt, doch habe ich mich bemüht, das einigermassen zuverlässige Material ohne wesentliche Lücken zusammenzustellen.

Die Tabellen enthalten Namen und Formel des Elektrolyts, die Verdünnung in Litern auf ein Grammformelgewicht, die auf die Formel bezogene molekulare Leitfähigkeit, die Temperatur, den Temperaturkoeffizienten, wenn letzterer bestimmt worden ist, und den Namen des Beobachters nebst einer Ziffer, wenn derselbe mehrere Abhandlungen veröffentlicht hat. Die Nachweise hierüber sind am Schluss der Tabellen mitgeteilt.

Die Stoffe sind nach den Kationen geordnet. Von den Säuren sind nur anorganische Verbindungen gegeben, da an einer späteren Stelle auf ihre molekularen Leitfähigkeiten als ein Mass ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit näher einzugehen ist, wo auch das entsprechende sehr ausgedehnte Zahlenmaterial über organische Säuren seinen Ort finden wird. Innerhalb jeder Gruppe von Salzen mit gemeinsamem Kation ist dieselbe Ordnung innegehalten, wie bei der Mitteilung der thermochemischen Daten.

Die Zahlen bedeuten überall die S. 622 definierte molekulare Leitfähigkeit, ausgedrückt in Quecksilbereinheiten. Die Temperaturkoeffizienten sind auf die Leitfähigkeit bei 18° bezogen und mit 100 multipliziert.

#### 1. Säuren.

|                         |       |         |                  |
|-------------------------|-------|---------|------------------|
| Chlorwasserstoff, H, Cl | 0.100 | 60.0    | 18° Kohlrausch 4 |
|                         | 0.200 | 142.0   | —                |
|                         | 0.333 | 201.0   | —                |
|                         | 1     | 278.0   | —                |
|                         | 2     | 301.7   | —                |
|                         | 10    | 324.4   | —                |
|                         | 20    | 333.0   | —                |
|                         | 33.3  | 336.9   | —                |
|                         | 100   | 341.6   | —                |
|                         | 166.7 | 343.8   | —                |
|                         | 500   | 345.5   | —                |
|                         | 1000  | 345.5   | $\beta = 1.59$   |
|                         | 1667  | (344.0) | —                |

|                         |    |     |                |
|-------------------------|----|-----|----------------|
| Chlorwasserstoff, H, Cl | 2  | 331 | 25° Ostwald 1. |
|                         | 4  | 343 |                |
|                         | 8  | 355 |                |
|                         | 16 | 362 |                |
|                         | 32 | 369 |                |

|                                    |      |      |               |      |       |
|------------------------------------|------|------|---------------|------|-------|
|                                    | 64   | 374  |               |      |       |
|                                    | 128  | 376  |               |      |       |
|                                    | 256  | 378  |               |      |       |
|                                    |      | 18°0 | 50°0          | 80°0 | 100°0 |
| Chlorwasserstoff H, Cl             | 1    | 280  | 404           | 519  | 590   |
|                                    | 2    | 301  | 444           | 563  | 630   |
|                                    | 4    | 313  | 462           | 586  | 656   |
|                                    | 8    | 323  | 474           | 601  | 672   |
|                                    | 16   | 329  | 485           | 616  | 687   |
|                                    | 32   | 335  | 494           | 628  | 702   |
|                                    | 64   | 339  | 501           | 636  | 713   |
|                                    | 128  | 341  | 507           | —    | —     |
|                                    | 256  | 343  | 510           | —    | —     |
|                                    | 1000 | 346  | 515           | 650  | 730   |
| Chlorsäure H, ClO <sup>3</sup>     | 2    | 331  | 25° Ostwald 1 |      |       |
|                                    | 4    | 341  |               |      |       |
|                                    | 8    | 350  |               |      |       |
|                                    | 16   | 357  |               |      |       |
|                                    | 32   | 363  |               |      |       |
|                                    | 64   | 367  |               |      |       |
|                                    | 128  | 374  |               |      |       |
|                                    | 256  | 377  |               |      |       |
|                                    | 512  | 377  |               |      |       |
|                                    | 1024 | 377  |               |      |       |
| Überchlorsäure H, ClO <sup>4</sup> | 2    | 336  | 25° Ostwald 1 |      |       |
|                                    | 4    | 349  |               |      |       |
|                                    | 8    | 359  |               |      |       |
|                                    | 16   | 366  |               |      |       |
|                                    | 32   | 374  |               |      |       |
|                                    | 64   | 379  |               |      |       |
|                                    | 128  | 381  |               |      |       |
|                                    | 256  | 382  |               |      |       |
|                                    | 512  | 382  |               |      |       |
|                                    | 1024 | 382  |               |      |       |
| Bromwasserstoff H, Br              | 2    | 341  | 25° Ostwald 1 |      |       |
|                                    | 4    | 354  |               |      |       |
|                                    | 8    | 361  |               |      |       |
|                                    | 16   | 367  |               |      |       |
|                                    | 32   | 373  |               |      |       |
|                                    | 64   | 377  |               |      |       |
|                                    | 128  | 380  |               |      |       |
|                                    | 256  | 380  |               |      |       |
|                                    | 512  | 381  |               |      |       |
|                                    | 1024 | 380  |               |      |       |

|                                 |      |      |               |
|---------------------------------|------|------|---------------|
| Bromsäure H, BrO <sup>3</sup>   | 32   | 337  | 25° Ostwald 1 |
|                                 | 64   | 347  |               |
|                                 | 128  | 357  |               |
|                                 | 256  | 366  |               |
|                                 | 512  | 371  |               |
|                                 | 1024 | 376  |               |
| Jodwasserstoffsäure H, J        | 2    | 341  | 25° Ostwald 1 |
|                                 | 4    | 353  |               |
|                                 | 8    | 360  |               |
|                                 | 16   | 367  |               |
|                                 | 32   | 372  |               |
|                                 | 64   | 377  |               |
|                                 | 128  | 380  |               |
|                                 | 256  | 381  |               |
|                                 | 512  | 381  |               |
|                                 | 1024 | 379  |               |
| Jodsäure H, JO <sup>3</sup>     | 2    | 181  | 25° Ostwald 1 |
|                                 | 4    | 215  |               |
|                                 | 8    | 251  |               |
|                                 | 16   | 282  |               |
|                                 | 32   | 307  |               |
|                                 | 64   | 327  |               |
|                                 | 128  | 341  |               |
|                                 | 256  | 348  |               |
|                                 | 512  | 353  |               |
|                                 | 1024 | 354  |               |
| Überjodsäure H, JO <sup>4</sup> | 4    | 101  | 25° Ostwald 1 |
|                                 | 8    | 130  |               |
|                                 | 16   | 168  |               |
|                                 | 32   | 209  |               |
|                                 | 64   | 253  |               |
|                                 | 128  | 293  |               |
|                                 | 256  | 326  |               |
|                                 | 512  | 351  |               |
|                                 | 1024 | 363  |               |
| Fluorwasserstoffsäure<br>H, Fl  | 4    | 27.8 | 25° Ostwald 1 |
|                                 | 8    | 33.6 |               |
|                                 | 16   | 42.5 |               |
|                                 | 32   | 55.8 |               |
|                                 | 64   | 73.8 |               |
|                                 | 128  | 98.2 |               |
|                                 | 256  | 129  |               |
|                                 | 512  | 166  |               |
|                                 | 1024 | 210  |               |

|                          |    |      |               |
|--------------------------|----|------|---------------|
| Schwefelwasserstoffsäure | 16 | 0.70 | 25° Ostwald 1 |
| H, HS                    | 32 | 0.91 |               |

Die Zahlen sind wegen ihrer Kleinheit unsicher.

|                     |      |       |           |
|---------------------|------|-------|-----------|
| Schweflige Säure    | 32   | 177.5 | 25° Barth |
| H, HSO <sup>3</sup> | 64   | 214.9 |           |
|                     | 128  | 248.5 |           |
|                     | 256  | 279.0 |           |
|                     | 512  | 303.8 |           |
|                     | 1024 | 324.7 |           |

|                                   | p    | v     | $\mu$ | $\beta$ |                  |
|-----------------------------------|------|-------|-------|---------|------------------|
| Schwefelsäure 2H, SO <sup>4</sup> | 99.7 | 0.054 | 0.43  | 4.00    | 18° Kohlrausch 2 |
|                                   | 95   | 0.056 | 5.38  | 2.79    |                  |
|                                   | 90   | 0.060 | 6.02  | 3.20    |                  |
|                                   | 85   | 0.065 | 5.97  | 3.65    |                  |
|                                   | 80   | 0.071 | 7.50  | 3.49    |                  |
|                                   | 75   | 0.078 | 9.04  | 2.91    |                  |
|                                   | 70   | 0.086 | 12.33 | 2.56    |                  |
|                                   | 65   | 0.097 | 19.3  | 2.30    |                  |
|                                   | 60   | 0.109 | 29.6  | 2.13    |                  |
|                                   | 55   | 0.123 | 42.9  | 2.01    |                  |
|                                   | 50   | 0.140 | 60.0  | 1.93    |                  |
|                                   | 45   | 0.161 | 81.5  | 1.86    |                  |
|                                   | 40   | 0.188 | 108.2 | 1.78    |                  |
|                                   | 35   | 0.222 | 141.4 | 1.70    |                  |
|                                   | 30   | 0.241 | 163.1 | 1.62    |                  |
|                                   | 25   | 0.332 | 229.5 | 1.54    |                  |
|                                   | 20   | 0.430 | 288.0 | 1.45    |                  |
|                                   | 15   | 0.592 | 300.8 | 1.36    |                  |
|                                   | 10   | 0.918 | 336.7 | 1.28    |                  |
|                                   | 5    | 1.89  | 370.0 | 1.21    |                  |

In erster Reihe ist unter p der Prozentgehalt der Lösungen an Schwefelsäure, H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, verzeichnet; die zweite Reihe gibt wie gewöhnlich die Molekularvolumen der Lösungen.

Die Schwefelsäure zeigt bei  $v = 0.061$  ein schwaches Maximum der molekularen Leitfähigkeit. Die Lösung entspricht einem Gehalt von 90 Prozent H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.

Rauchende Schwefelsäure leitet besser, als reine.

|                                   |        |       |   |                  |
|-----------------------------------|--------|-------|---|------------------|
| Schwefelsäure 2H, SO <sup>4</sup> | 0.0667 | 6.0   | — | 18° Kohlrausch 4 |
|                                   | 0.200  | 132.0 | — |                  |
|                                   | 0.400  | 254.0 | — |                  |
|                                   | 0.667  | 312.0 | — |                  |
|                                   | 2      | 364.0 | — |                  |

|                                                                     |       |         |               |
|---------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------------|
|                                                                     | 4     | 379.8   | —             |
|                                                                     | 20    | 416.8   | —             |
|                                                                     | 40    | 468.6   | —             |
|                                                                     | 66.7  | 503.0   | —             |
|                                                                     | 200   | 571.0   | —             |
|                                                                     | 333   | 600.2   | —             |
|                                                                     | 1000  | 648.0   | —             |
|                                                                     | 2000  | 663.2   | 1.25          |
|                                                                     | 3333  | 668.4   | —             |
|                                                                     | 10000 | (656.0) | —             |
|                                                                     | 20000 | (623.6) | 1.59          |
| Unterschwefelsäure<br>$2\text{H}, \text{S}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ | 4     | 675     | 25° Ostwald 1 |
|                                                                     | 8     | 681     |               |
|                                                                     | 16    | 707     |               |
|                                                                     | 32    | 725     |               |
|                                                                     | 64    | 741     |               |
|                                                                     | 128   | 756     |               |
|                                                                     | 256   | 765     |               |
|                                                                     | 512   | 771     |               |
|                                                                     | 1024  | 778     |               |
|                                                                     |       |         |               |
| Tetrathionsäure<br>$2\text{H}, \text{S}^{\circ}\text{O}^{\circ}$    | 8     | 684     | 25° Ostwald 1 |
|                                                                     | 16    | 702     |               |
|                                                                     | 32    | 725     |               |
|                                                                     | 64    | 739     |               |
|                                                                     | 128   | 758     |               |
|                                                                     | 256   | 771     |               |
|                                                                     | 512   | 779     |               |
|                                                                     | 1024  | 791     |               |
| Selenige Säure<br>$\text{H}, \text{HSeO}^{\circ}$                   | 2     | 32.5    | 25° Ostwald 1 |
|                                                                     | 4     | 41.4    |               |
|                                                                     | 8     | 53.5    |               |
|                                                                     | 16    | 70.3    |               |
|                                                                     | 32    | 92.3    |               |
|                                                                     | 64    | 120     |               |
|                                                                     | 128   | 154     |               |
|                                                                     | 256   | 191     |               |
|                                                                     | 512   | 231     |               |
|                                                                     | 1024  | 267     |               |
| Selensäure $2\text{H}, \text{SeO}^{\circ}$                          | 2     | 413     | 25° Ostwald 1 |
|                                                                     | 4     | 439     |               |
|                                                                     | 8     | 467     |               |
|                                                                     | 16    | 500     |               |
|                                                                     | 32    | 539     |               |
|                                                                     | 64    | 587     |               |



|      |     |
|------|-----|
| 128  | 632 |
| 256  | 675 |
| 512  | 698 |
| 1024 | 721 |

|                                     |       |         |      |                  |
|-------------------------------------|-------|---------|------|------------------|
| Salpetersäure<br>H, NO <sup>3</sup> | 0.100 | 61.0    | —    | 18° Kohlrausch 4 |
|                                     | 0.200 | 147.0   | —    |                  |
|                                     | 0.333 | 207.0   | —    |                  |
|                                     | 1     | 299.1   | —    |                  |
|                                     | 2     | 322.5   | —    |                  |
|                                     | 10    | 328.9   | —    |                  |
|                                     | 20    | 332.8   | —    |                  |
|                                     | 33.3  | 339.5   | —    |                  |
|                                     | 100   | 342.1   | —    |                  |
|                                     | 166.7 | 344.8   | —    |                  |
|                                     | 500   | (342.7) | 1.62 |                  |
|                                     | 1000  | (340.8) | —    |                  |

|                                                    |     |       |      |      |                  |
|----------------------------------------------------|-----|-------|------|------|------------------|
| Phosphorsäure<br>H, H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> | 87% | 0.066 | 4.39 | 3.72 | 18° Kohlrausch 2 |
|                                                    | 85% | 0.069 | 5.02 | 3.50 |                  |
|                                                    | 80% | 0.076 | 6.94 | 3.09 |                  |
|                                                    | 75% | 0.084 | 9.45 | 2.79 |                  |
|                                                    | 70% | 0.092 | 12.4 | 2.52 |                  |
|                                                    | 65% | 0.104 | 16.1 | 2.29 |                  |
|                                                    | 60% | 0.115 | 19.7 | 2.07 |                  |
|                                                    | 55% | 0.130 | 24.0 | 1.89 |                  |
|                                                    | 50% | 0.147 | 28.6 | 1.74 |                  |
|                                                    | 45% | 0.169 | 33.0 | 1.61 |                  |
|                                                    | 40% | 0.196 | 36.7 | 1.50 |                  |
|                                                    | 35% | 0.230 | 40.1 | 1.40 |                  |
|                                                    | 30% | 0.277 | 43.0 | 1.30 |                  |
|                                                    | 25% | 0.341 | 45.0 | 1.21 |                  |
|                                                    | 20% | 0.439 | 46.6 | 1.14 |                  |
|                                                    | 15% | 0.601 | 47.3 | 1.09 |                  |
|                                                    | 10% | 0.928 | 51.6 | 1.04 |                  |
|                                                    | 5%  | 1.91  | 55.7 | 1.00 |                  |

|                                                    |       |       |   |                  |
|----------------------------------------------------|-------|-------|---|------------------|
| Phosphorsäure<br>H, H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> | 0.100 | 15.0  | — | 18° Kohlrausch 4 |
|                                                    | 0.300 | 44.0  | — |                  |
|                                                    | 0.600 | 48.0  | — |                  |
|                                                    | 1     | 51.0  | — |                  |
|                                                    | 3     | 60.0  | — |                  |
|                                                    | 6     | 75.0  | — |                  |
|                                                    | 30    | 132.0 | — |                  |
|                                                    | 60    | 162.0 | — |                  |
|                                                    | 100   | 186.0 | — |                  |
|                                                    | 300   | 237.0 | — |                  |
|                                                    | 500   | 267.4 | — |                  |

|                        |       |          |               |
|------------------------|-------|----------|---------------|
|                        | 1500  | 283.5—   |               |
|                        | 3000  | 290.1—   |               |
|                        | 5000  | 298.1—   |               |
|                        | 15000 | (276.0)— |               |
| Phosphorsäure          | 2     | 80       | 25° Ostwald 1 |
| H, $H^+PO^4$           | 4     | 72       |               |
|                        | 8     | 50       |               |
|                        | 16    | 116      |               |
|                        | 32    | 146      |               |
|                        | 64    | 188      |               |
|                        | 128   | 225      |               |
|                        | 256   | 262      |               |
|                        | 512   | 297      |               |
|                        | 1024  | 320      |               |
|                        | 2048  | 355      |               |
| Unterphosphorige Säure | 2     | 181      | 25° Ostwald 1 |
| H, $H^+PO^3$           | 4     | 161      |               |
|                        | 8     | 194      |               |
|                        | 16    | 230      |               |
|                        | 32    | 264      |               |
|                        | 64    | 298      |               |
|                        | 128   | 314      |               |
|                        | 256   | 330      |               |
|                        | 512   | 339      |               |
|                        | 1024  | 344      |               |
| Phosphorige Säure      | 2     | 131      | 25° Ostwald 1 |
| H, $H^+PO^2$           | 4     | 146      |               |
|                        | 8     | 175      |               |
|                        | 16    | 208      |               |
|                        | 32    | 241      |               |
|                        | 64    | 274      |               |
|                        | 128   | 298      |               |
|                        | 256   | 316      |               |
|                        | 512   | 329      |               |
|                        | 1024  | 336      |               |
| Arsensäure             | 8     | 68.4     | 25° Walden 2  |
| $H^+$ , $AsO^4$        | 16    | 89.4     |               |
|                        | 32    | 117.4    |               |
|                        | 64    | 150.2    |               |
|                        | 128   | 188.4    |               |
|                        | 256   | 228.0    |               |
|                        | 512   | 261.3    |               |
|                        | 1024  | 290.8    |               |

|                                                 |      |       |        |      |                  |
|-------------------------------------------------|------|-------|--------|------|------------------|
| Essigsäure                                      | 80%. | 0.070 | 0.0053 | 2.10 | 18° Kohlrausch 2 |
| H, C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> | 75%. | 0.075 | 0.0103 | 2.10 |                  |
|                                                 | 70%. | 0.080 | 0.0177 | 2.10 |                  |
|                                                 | 65%. | 0.086 | 0.0274 | 2.09 |                  |
|                                                 | 60%. | 0.094 | 0.0401 | 2.06 |                  |
|                                                 | 55%. | 0.103 | 0.0566 | 2.00 |                  |
|                                                 | 50%. | 0.113 | 0.0785 | 1.94 |                  |
|                                                 | 45%. | 0.126 | 0.1072 | 1.94 |                  |
|                                                 | 40%. | 0.143 | 0.1450 | 1.96 |                  |
|                                                 | 35%. | 0.174 | 0.1915 | 1.91 |                  |
|                                                 | 30%. | 0.193 | 0.258  | 1.86 |                  |
|                                                 | 25%. | 0.233 | 0.331  | 1.82 |                  |
|                                                 | 20%. | 0.293 | 0.440  | 1.79 |                  |
|                                                 | 15%. | 0.392 | 0.586  | 1.74 |                  |
|                                                 | 10%. | 0.592 | 0.947  | 1.69 |                  |
|                                                 | 5%.  | 1.194 | 1.37   | 1.63 |                  |

|                                                 |        |           |                  |
|-------------------------------------------------|--------|-----------|------------------|
| Essigsäure                                      | 0.100  | 0.05 —    | 18° Kohlrausch 4 |
| H, C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> | 0.200  | 0.26 —    |                  |
|                                                 | 0.333  | 0.52 —    |                  |
|                                                 | 1      | 1.2 —     |                  |
|                                                 | 2      | 1.9 —     |                  |
|                                                 | 10     | 4.3 —     |                  |
|                                                 | 20     | 6.2 —     |                  |
|                                                 | 33.3   | 7.9 —     |                  |
|                                                 | 100    | 13.2 —    |                  |
|                                                 | 166.7  | 17.0 —    |                  |
|                                                 | 500    | 23.3 —    |                  |
|                                                 | 1000   | 33.0 —    |                  |
|                                                 | 1667   | 47.0 —    |                  |
|                                                 | 5000   | 79.6 —    |                  |
|                                                 | 10000  | 99.5 —    |                  |
|                                                 | 16667  | 113.3 —   |                  |
|                                                 | 50000  | 132.8 —   |                  |
|                                                 | 100000 | (180.4) — |                  |

|                      |    |      |               |
|----------------------|----|------|---------------|
| Cyanwasserstoffsäure | 4  | 0.33 | 25° Ostwald 1 |
| H, CN                | 8  | 0.38 |               |
|                      | 16 | 0.43 |               |
|                      | 32 | 0.46 |               |

Die Zahlen sind wegen ihrer Kleinheit sehr unsicher.

|                         |    |     |               |
|-------------------------|----|-----|---------------|
| Rhodianwasserstoffsäure | 2  | 326 | 25° Ostwald 1 |
| H, SCN                  | 4  | 337 |               |
|                         | 8  | 346 |               |
|                         | 16 | 352 |               |
|                         | 32 | 358 |               |

|                            |      |                    |
|----------------------------|------|--------------------|
|                            | 64   | 362                |
|                            | 128  | 367                |
|                            | 256  | 367                |
|                            | 512  | 369                |
| Ferrocyanwasserstoffsäure  | 8    | 704 25° Ostwald 1  |
| 4 H, Fe(CN) <sup>6</sup>   | 16   | 821                |
|                            | 32   | 876                |
|                            | 64   | 938                |
|                            | 128  | 998                |
|                            | 256  | 1064               |
|                            | 512  | 1139               |
|                            | 1024 | 1220               |
|                            | 2048 | 1293               |
|                            | 4096 | 1365               |
| Platincyanwasserstoffsäure | 32   | 705.8 25° Walden 2 |
| 4 H, Fe(CN) <sup>6</sup>   | 64   | 724.5              |
|                            | 128  | 741.9              |
|                            | 256  | 753.6              |
|                            | 512  | 761.8              |
|                            | 1024 | (760.0)            |
| Kieselflusssäure           | 2    | 203 25° Ostwald 1  |
| 2 H, SiF <sub>6</sub>      | 4    | 244                |
|                            | 8    | 264                |
|                            | 16   | 285                |
|                            | 32   | 304                |
|                            | 64   | 321                |
|                            | 128  | 336                |
|                            | 256  | 354                |
|                            | 512  | 389                |
|                            | 1024 | 465                |
|                            | 2048 | 612                |
|                            | 4096 | 795                |

## 2. Kaliumsalze.

|                |       |       |   |                  |
|----------------|-------|-------|---|------------------|
| Kaliumhydroxyd | 0.100 | 42.8  | — | 18° Kohlrausch 4 |
| K, OH          | 0.200 | 99.0  | — |                  |
|                | 0.333 | 131.4 | — |                  |
|                | 1     | 171.8 | — |                  |
|                | 2     | 184.1 | — |                  |
|                | 10    | 198.6 | — |                  |
|                | 20    | 204.5 | — |                  |
|                | 33.3  | 207.8 | — |                  |
|                | 100   | 212.4 | — |                  |
|                | 166.7 | 214.1 | — |                  |

|                         |        |         |      |                  |
|-------------------------|--------|---------|------|------------------|
|                         | 500    | 214.0   | —    |                  |
|                         | 1000   | (211.0) | 1.94 |                  |
|                         | 1667   | (207.4) | —    |                  |
| Kaliumhydroxyd<br>K, OH | 0.091  | 34.7    | 2.90 | 18° Kohlrausch 3 |
|                         | 0.100  | 42.3    | 2.73 |                  |
|                         | 0.111  | 51.1    | 2.55 |                  |
|                         | 0.125  | 61.1    | 2.39 |                  |
|                         | 0.143  | 72.2    | 2.25 |                  |
|                         | 0.167  | 84.8    | 2.14 |                  |
|                         | 0.200  | 91.0    | 2.04 |                  |
|                         | 0.250  | 114.4   | 1.97 |                  |
|                         | 0.333  | 131.4   | 1.91 |                  |
|                         | 0.500  | 150.4   | 1.88 |                  |
|                         | 1.00   | 172.1   | 1.87 |                  |
|                         | 2.00   | 185.6   | 1.88 |                  |
|                         | $\nu$  | $\mu$   | $k$  |                  |
| Kaliumchlorid<br>K, Cl  | 0.286  | 80.6    | 1.64 | Kohlrausch 3     |
|                         | 0.333  | 82.7    | 1.70 |                  |
|                         | 0.400  | 84.5    | 1.76 |                  |
|                         | 0.500  | 86.4    | 1.82 |                  |
|                         | 0.667  | 88.6    | 1.88 |                  |
|                         | 1.000  | 91.1    | 1.99 |                  |
|                         | 2.000  | 94.2    | 2.06 |                  |
|                         | $\nu$  | $\mu$   | $k$  |                  |
| Kaliumchlorid<br>K, Cl  | 0.333  | 82.7    | —    | 18° Kohlrausch 4 |
|                         | 1      | 91.9    | —    |                  |
|                         | 2      | 95.8    | —    |                  |
|                         | 10     | 104.7   | —    |                  |
|                         | 20     | 108.3   | —    |                  |
|                         | 33.3   | 110.7   | —    |                  |
|                         | 100    | 114.7   | —    |                  |
|                         | 166.7  | 116.2   | —    |                  |
|                         | 500    | 118.5   | —    |                  |
|                         | 1000   | 119.3   | 2.21 |                  |
|                         | 1667   | 119.9   | —    |                  |
|                         | 5000   | 120.9   | —    |                  |
|                         | 10000  | 120.9   | —    |                  |
|                         | 16667  | 121.2   | —    |                  |
|                         | 50000  | 121.7   | —    |                  |
|                         | 100000 | 121.6   | —    |                  |
|                         | $\nu$  | $\mu$   |      |                  |
| Kaliumchlorid<br>K, Cl  | 53.8   | 105.7   | 18°  | Vicentini 1      |
|                         | 100    | 108     |      |                  |
|                         | 262    | 110     |      |                  |
|                         | 523    | 113     |      |                  |
|                         | 1030   | 118     |      |                  |

|               |      |     |      |                 |
|---------------|------|-----|------|-----------------|
| Kaliumchlorid | 55.2 | 106 | 2.18 | 18° Vicentini 2 |
| K, Cl         | 100  | 108 | 2.20 |                 |
|               | 263  | 111 | 2.22 |                 |
|               | 526  | 114 | 2.31 |                 |
|               | 1081 | 118 | 2.36 |                 |

|               |      |       |               |
|---------------|------|-------|---------------|
| Kaliumchlorid | 32   | 127.3 | 25° Ostwald 2 |
| K, Cl         | 64   | 130.8 |               |
|               | 128  | 133.6 |               |
|               | 256  | 136.7 |               |
|               | 512  | 138.8 |               |
|               | 1024 | 139.9 |               |

|               |      |       |       |       |       |           |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-----------|
|               |      | 18°   | 50°   | 82°   | 99°   |           |
| Kaliumchlorid | 1    | 91.6  | 150.5 | 210.1 | 240.0 | Krannhals |
| K, Cl         | 2    | 94.9  | 160.2 | 225.0 | 260.6 |           |
|               | 4    | 98.8  | 168.2 | 238.4 | 278.4 |           |
|               | 8    | 102.9 | 176.2 | 251.4 | 293.9 |           |
|               | 16   | 106.1 | 185.5 | 261.6 | 309.9 |           |
|               | 32   | 109.1 | 190.1 | 270.4 | 319.5 |           |
|               | 64   | 111.2 | 195.6 | 282.5 | 325.8 |           |
|               | 128  | 113.8 | 202.4 | 288.0 | —     |           |
|               | 256  | 111.6 | 206.0 | 293.5 | —     |           |
|               | 1000 | 119.0 | 210.0 | 300.0 | 348.0 |           |

|                     |        |       |      |                  |
|---------------------|--------|-------|------|------------------|
| Kaliumchlorat       | 2      | 79.9  | —    | 18° Kohlrausch 4 |
| K, ClO <sup>3</sup> | 10     | 92.7  | —    |                  |
|                     | 20     | 97.6  | —    |                  |
|                     | 33.3   | 100.6 | —    |                  |
|                     | 100    | 106.8 | —    |                  |
|                     | 166.7  | 106.8 | —    |                  |
|                     | 500    | 108.1 | —    |                  |
|                     | 1000   | 110.1 | 2.19 |                  |
|                     | 1667   | 110.9 | —    |                  |
|                     | 5000   | 111.9 | —    |                  |
|                     | 10000  | 112.2 | —    |                  |
|                     | 16667  | 112.6 | —    |                  |
|                     | 50000  | 113.5 | —    |                  |
|                     | 100000 | 114.1 | —    |                  |

|                     |      |       |               |
|---------------------|------|-------|---------------|
| Kaliumchlorat       | 32   | 115.3 | 25° Ostwald 2 |
| K, ClO <sup>3</sup> | 64   | 119.1 |               |
|                     | 128  | 122.2 |               |
|                     | 256  | 124.9 |               |
|                     | 512  | 126.8 |               |
|                     | 1024 | 127.2 |               |

|                     |       |       |               |                  |       |
|---------------------|-------|-------|---------------|------------------|-------|
| Kaliumchlorat       | 32    | 115.9 | 25° Walden 2  |                  |       |
| K, ClO <sup>3</sup> | 64    | 119.6 |               |                  |       |
|                     | 128   | 122.2 |               |                  |       |
|                     | 256   | 124.7 |               |                  |       |
|                     | 512   | 126.0 |               |                  |       |
|                     | 1024  | 127.2 |               |                  |       |
|                     |       | 18° 0 | 50° 8         | 82° 0            | 99° 4 |
| Kaliumchlorat       | 4     | 85.7  | 146.4         | 207.0            | 239.5 |
| K, ClO <sup>3</sup> | 8     | 91.0  | 155.9         | 221.4            | 261.4 |
|                     | 16    | 95.4  | 164.3         | 234.8            | 274.7 |
|                     | 32    | 98.9  | 170.2         | 244.6            | 286.7 |
|                     | 64    | 102.2 | 175.5         | 256.2            | 308.7 |
|                     | 128   | 105.0 | 180.2         | 264.7            | —     |
|                     | 256   | 107.0 | 184.5         | 271.9            | —     |
|                     | 1000  | 110.0 | 190.0         | 282.0            | 338.0 |
|                     |       | 18° 0 | 50° 8         | 82° 0            | 99° 4 |
| Kaliumperchlorat    | 32    | 123.7 | 25° Ostwald 2 |                  |       |
| K, ClO <sup>4</sup> | 64    | 127.5 |               |                  |       |
|                     | 128   | 131.6 |               |                  |       |
|                     | 256   | 134.6 |               |                  |       |
|                     | 512   | 136.8 |               |                  |       |
|                     | 1024  | 137.8 |               |                  |       |
|                     |       | 18° 0 | 50° 8         | 82° 0            | 99° 4 |
| Kaliumbromid        | 0.250 | 82.6  | 1.56          | 18° Kohlrausch 3 |       |
| K, Br               | 0.286 | 85.1  | 1.60          |                  |       |
|                     | 0.338 | 87.4  | 1.66          |                  |       |
|                     | 0.400 | 89.7  | 1.71          |                  |       |
|                     | 0.500 | 91.6  | 1.77          |                  |       |
|                     | 0.667 | 93.6  | 1.84          |                  |       |
|                     | 1.000 | 96.0  | 1.93          |                  |       |
|                     | 2.000 | 99.4  | 2.05          |                  |       |
|                     |       | 18° 0 | 50° 8         | 82° 0            | 99° 4 |
| Kaliumbromid        | 32    | 128.7 | 25° Ostwald 2 |                  |       |
| K, Br               | 64    | 132.2 |               |                  |       |
|                     | 128   | 136.1 |               |                  |       |
|                     | 256   | 139.0 |               |                  |       |
|                     | 512   | 140.8 |               |                  |       |
|                     | 1024  | 141.2 |               |                  |       |
|                     |       | 18° 0 | 50° 8         | 82° 0            | 99° 4 |
| Kaliumbromid        | 1     | 96.1  | 155.6         | 208.0            | 246.7 |
| K, Br.              | 2     | 98.2  | 163.9         | 221.8            | 268.1 |
|                     | 4     | 102.5 | 171.9         | 234.3            | 283.0 |
|                     | 8     | 105.7 | 180.4         | 246.9            | 298.9 |
|                     | 16    | 110.0 | 185.9         | 258.0            | 309.4 |
|                     | 32    | 113.0 | 191.8         | 265.9            | 319.3 |
|                     | 64    | 115.8 | 197.6         | 275.2            | 330.2 |

|                                     |        |       |               |                  |       |
|-------------------------------------|--------|-------|---------------|------------------|-------|
|                                     | 128    | 117.0 | 204.5         | 279.8            | —     |
|                                     | 256    | 118.8 | 209.2         | 289.0            | —     |
|                                     | 1000   | 121.0 | 215.0         | 300.0            | 352.0 |
| Kaliumbromat<br>K, BrO <sup>3</sup> | 32     | 107.0 | 25° Walden 2  |                  |       |
|                                     | 64     | 110.6 |               |                  |       |
|                                     | 128    | 113.2 |               |                  |       |
|                                     | 256    | 115.2 |               |                  |       |
|                                     | 512    | 116.8 |               |                  |       |
|                                     | 1024   | 118.1 |               |                  |       |
| Kaliumjodid<br>K, J                 | 0.167  | 67.8  | 1.40          | 18° Kohlrausch 3 |       |
|                                     | 0.200  | 76.5  | 1.42          |                  |       |
|                                     | 0.250  | 84.1  | 1.47          |                  |       |
|                                     | 0.333  | 89.8  | 1.56          |                  |       |
|                                     | 0.500  | 94.7  | 1.72          |                  |       |
|                                     | 1.000  | 97.6  | 1.94          |                  |       |
|                                     | 2.000  | 96.4  | 2.03          |                  |       |
| Kaliumjodid<br>K, J                 | 0.200  | 77.0  | —             | 18° Kohlrausch 4 |       |
|                                     | 0.333  | 90.0  | —             |                  |       |
|                                     | 1      | 96.8  | —             |                  |       |
|                                     | 2      | 99.7  | —             |                  |       |
|                                     | 10     | 106.9 | —             |                  |       |
|                                     | 20     | 110.2 | —             |                  |       |
|                                     | 33.3   | 112.3 | —             |                  |       |
|                                     | 100    | 116.1 | —             |                  |       |
|                                     | 166.7  | 117.6 | —             |                  |       |
|                                     | 500    | 119.7 | —             |                  |       |
|                                     | 1000   | 120.3 | 2.19          |                  |       |
|                                     | 1667   | 120.9 | —             |                  |       |
|                                     | 5000   | 121.4 | —             |                  |       |
|                                     | 10000  | 121.6 | —             |                  |       |
|                                     | 16667  | 121.6 | —             |                  |       |
|                                     | 50000  | 121.6 | —             |                  |       |
|                                     | 100000 | 121.7 | —             |                  |       |
| Kaliumjodid<br>K, J                 | 32     | 128.5 | 25° Ostwald 2 |                  |       |
|                                     | 64     | 132.1 |               |                  |       |
|                                     | 128    | 135.4 |               |                  |       |
|                                     | 256    | 138.0 |               |                  |       |
|                                     | 512    | 139.6 |               |                  |       |
|                                     | 1024   | 140.7 |               |                  |       |
| Kaliumjodat<br>K, JO <sup>3</sup>   | 32     | 94.3  | 25° Walden 2  |                  |       |
|                                     | 64     | 97.7  |               |                  |       |
|                                     | 128    | 100.5 |               |                  |       |
|                                     | 256    | 102.6 |               |                  |       |
|                                     | 512    | 104.3 |               |                  |       |
|                                     | 1024   | 105.4 |               |                  |       |



|               |       |       |      |                  |
|---------------|-------|-------|------|------------------|
| Kaliumfluorid | 0.100 | 23.08 | 2.6  | 18° Kohlrausch 3 |
| K, Fl         | 0.111 | 26.50 | 2.48 |                  |
|               | 0.125 | 30.3  | 2.38 |                  |
|               | 0.143 | 34.5  | 2.32 |                  |
|               | 0.167 | 39.0  | 2.26 |                  |
|               | 0.200 | 43.6  | 2.22 |                  |
|               | 0.250 | 48.4  | 2.20 |                  |
|               | 0.333 | 53.6  | 2.19 |                  |
|               | 0.500 | 59.8  | 2.17 |                  |
|               | 1.000 | 67.6  | 2.14 |                  |
|               | 2.000 | 73.4  | —    |                  |

|               |      |       |              |
|---------------|------|-------|--------------|
| Kaliumfluorid | 32   | 107.3 | 25° Walden 2 |
| K, Fl         | 64   | 110.4 |              |
|               | 128  | 113.0 |              |
|               | 256  | 115.1 |              |
|               | 512  | 116.7 |              |
|               | 1024 | 117.9 |              |

|              |       |       |      |          |
|--------------|-------|-------|------|----------|
|              | $\nu$ | $\mu$ |      |          |
| Kaliumsulfid | 0.160 | 38.6  | 3.24 | 18° Bock |
| 2K, S        | 0.215 | 82.4  | 2.36 |          |
|              | 0.291 | 124.0 | 2.04 |          |
|              | 0.368 | 151.4 | 2.01 |          |
|              | 0.472 | 172.5 | 1.92 |          |
|              | 0.649 | 203   | 1.89 |          |
|              | 1.08  | 276   | 1.89 |          |
|              | 2.13  | 256   | 1.91 |          |
|              | 3.80  | 262   | 1.93 |          |

|                  |       |      |      |          |
|------------------|-------|------|------|----------|
| Kaliumsulfhydrid | 0.106 | 39.9 | 1.89 | 18° Bock |
| K, HS            | 0.148 | 55.1 | 1.78 |          |
|                  | 0.173 | 60.5 | 1.78 |          |
|                  | 0.441 | 79.2 | 1.91 |          |
|                  | 0.880 | 85.3 | 2.07 |          |
|                  | 1.724 | 86.6 | 2.19 |          |

|                                  |      |       |           |
|----------------------------------|------|-------|-----------|
| Kaliumsulfat                     | 1    | 129.8 | 25° Barth |
| K <sup>2</sup> , SO <sup>4</sup> | 2    | 146.2 |           |
|                                  | 4    | 162.2 |           |
|                                  | 8    | 178.2 |           |
|                                  | 16   | 193.6 |           |
|                                  | 32   | 208.6 |           |
|                                  | 64   | 224.0 |           |
|                                  | 128  | 236.2 |           |
|                                  | 256  | 246.0 |           |
|                                  | 512  | 254.6 |           |
|                                  | 1024 | 261.8 |           |
|                                  | 2048 | 269.8 |           |

|                                       |        |       |                       |
|---------------------------------------|--------|-------|-----------------------|
| Kaliumbisulfat<br>K, HSO <sup>+</sup> | 32     | 101.9 | 25° Barth             |
|                                       | 64     | 106.5 |                       |
|                                       | 128    | 110.7 |                       |
|                                       | 256    | 114.7 |                       |
|                                       | 512    | 118.6 |                       |
|                                       | 1024   | 121.8 |                       |
| Kaliumsulfat<br>2K, SO <sup>+</sup>   | 2.00   | 134.6 | 2.09 18° Kohlrausch 3 |
|                                       | 4.00   | 145.6 | 2.18                  |
| Kaliumsulfat<br>2K, SO <sup>+</sup>   | 2      | 134.4 | — 18° Kohlrausch 4    |
|                                       | 4      | 147.2 | —                     |
|                                       | 20     | 179.4 | —                     |
|                                       | 40     | 191.8 | —                     |
|                                       | 66.7   | 201.6 | —                     |
|                                       | 200    | 219.6 | —                     |
|                                       | 333    | 226.0 | —                     |
|                                       | 1000   | 236.2 | —                     |
|                                       | 2000   | 241.4 | 2.23                  |
|                                       | 3333   | 244.0 | —                     |
|                                       | 10000  | 248.2 | —                     |
|                                       | 20000  | 249.8 | —                     |
|                                       | 33333  | 250.8 | —                     |
|                                       | 100000 | 253.2 | —                     |
|                                       | 200000 | 255.0 | —                     |
| Kaliumsulfat<br>2K, SO <sup>+</sup>   | 202    | 204   | 18° Vicentini 1       |
|                                       | 608    | 218   |                       |
|                                       | 1278   | 230   |                       |
|                                       | 2360   | 242   |                       |
|                                       | 3117   | 249   |                       |
| Kaliumsulfat<br>2K, SO <sup>+</sup>   | 202    | 204   | 2.23 18° Vicentini 2  |
|                                       | 610    | 218   | 2.31                  |
|                                       | 1290   | 232   | 2.39                  |
|                                       | 2354   | 242   | 2.37                  |
|                                       | 3125   | 250   | 2.38                  |
| Kaliumsulfat<br>2K, SO <sup>+</sup>   | 64     | 232.2 | 25° Walden 2          |
|                                       | 128    | 246.0 |                       |
|                                       | 256    | 256.8 |                       |
|                                       | 512    | 265.4 |                       |
|                                       | 1024   | 272.8 |                       |
|                                       | 2048   | 278.6 |                       |
| Kaliumbisulfat<br>K, HSO <sup>+</sup> | 0.400  | 140.5 | 0.96 18° Kohlrausch 3 |
|                                       | 0.500  | 145.2 | 0.90                  |
|                                       | 0.667  | 158.7 | 0.87                  |
|                                       | 1.00   | 173.6 | 0.86                  |
|                                       | 2.00   | 196.4 | 0.86                  |

|                                       |       |       |               |                  |       |            |
|---------------------------------------|-------|-------|---------------|------------------|-------|------------|
| Kaliumbisulfat<br>K, HSO <sup>4</sup> | 32    | 318.5 | 25° Barth     |                  |       |            |
|                                       | 64    | 361.6 |               |                  |       |            |
|                                       | 128   | 401.8 |               |                  |       |            |
|                                       | 256   | 440.8 |               |                  |       |            |
|                                       | 512   | 476.0 |               |                  |       |            |
|                                       | 1024  | 498.0 |               |                  |       |            |
| Kaliumnitrat<br>K, NO <sup>3</sup>    | 0.333 | 57.2  | —             | 18° Kohlrausch 4 |       |            |
|                                       | 1     | 75.2  | —             |                  |       |            |
|                                       | 2     | 83.9  | —             |                  |       |            |
|                                       | 10    | 108.7 | —             |                  |       |            |
|                                       | 20    | 106.7 | —             |                  |       |            |
|                                       | 33.3  | 112.2 | —             |                  |       |            |
|                                       | 100   | 114.0 | —             |                  |       |            |
|                                       | 166.7 | 117.3 | —             |                  |       |            |
|                                       | 500   | 118.0 | 2.16          |                  |       |            |
|                                       | 1000  | 119.0 | —             |                  |       |            |
|                                       | 1667  | 119.9 | —             |                  |       |            |
|                                       | 5000  | 120.7 | —             |                  |       |            |
|                                       | 10000 | 122.0 | —             |                  |       |            |
|                                       | 16667 | 119.8 | —             |                  |       |            |
|                                       | 50000 | 121.5 | —             |                  |       |            |
| Kaliumnitrat<br>K, NO <sup>3</sup>    | 0.333 | 57.2  | 1.88          | 18° Kohlrausch 3 |       |            |
|                                       | 0.400 | 61.0  | 1.95          |                  |       |            |
|                                       | 0.500 | 64.9  | 2.01          |                  |       |            |
|                                       | 0.667 | 69.5  | 2.04          |                  |       |            |
|                                       | 1.000 | 75.4  | 2.06          |                  |       |            |
|                                       | 2.000 | 83.6  | 2.09          |                  |       |            |
| Kaliumnitrat<br>K, NO <sup>3</sup>    | 32    | 120.1 | 25° Ostwald 2 |                  |       |            |
|                                       | 64    | 124.2 |               |                  |       |            |
|                                       | 128   | 128.0 |               |                  |       |            |
|                                       | 256   | 130.9 |               |                  |       |            |
|                                       | 512   | 132.9 |               |                  |       |            |
|                                       | 1024  | 133.0 |               |                  |       |            |
| Kaliumnitrat<br>K, NO <sup>3</sup>    | 1     | 75.1  | 126.3         | 175.3            | 205.8 | Kraannhals |
|                                       | 2     | 83.1  | 141.3         | 197.1            | 232.2 |            |
|                                       | 4     | 90.0  | 153.4         | 217.5            | 249.2 |            |
|                                       | 8     | 95.6  | 164.0         | 237.8            | 268.3 |            |
|                                       | 16    | 100.3 | 172.6         | 245.0            | 285.1 |            |
|                                       | 32    | 104.3 | 180.5         | 255.4            | 300.0 |            |
|                                       | 64    | 107.1 | 188.6         | 263.1            | 310.0 |            |
|                                       | 128   | 109.3 | 194.7         | 272.8            | —     |            |
|                                       | 256   | 112.0 | 199.0         | 281.3            | —     |            |
|                                       | 1000  | 114.0 | 204.0         | 290.0            | 340.0 |            |
|                                       |       |       |               |                  |       |            |
|                                       |       |       |               |                  |       |            |
|                                       |       |       |               |                  |       |            |
|                                       |       |       |               |                  |       |            |

|                                                    |       |         |      |                  |
|----------------------------------------------------|-------|---------|------|------------------|
| Monokaliumarseniat<br>K, $\text{H}^3\text{AsO}_4$  | 32    | 87.8    | 25°  | Walden 2         |
|                                                    | 64    | 91.3    |      |                  |
|                                                    | 128   | 93.8    |      |                  |
|                                                    | 256   | 96.0    |      |                  |
|                                                    | 512   | 97.9    |      |                  |
|                                                    | 1024  | 99.4    |      |                  |
| Kaliumkarbonat<br>2 K, $\text{CO}_3$               | 0.182 | 25.7    | 3.16 | 18° Kohlrausch 3 |
|                                                    | 0.200 | 33.9    | 2.85 |                  |
|                                                    | 0.222 | 42.3    | 2.62 |                  |
|                                                    | 0.250 | 51.3    | 2.44 |                  |
|                                                    | 0.286 | 60.4    | 2.32 |                  |
|                                                    | 0.333 | 70.1    | 2.23 |                  |
|                                                    | 0.400 | 80.6    | 2.16 |                  |
|                                                    | 0.500 | 92.0    | 2.12 |                  |
|                                                    | 0.667 | 103.4   | 2.10 |                  |
|                                                    | 1.00  | 116.6   | 2.11 |                  |
|                                                    | 2.00  | 133.8   | 2.19 |                  |
|                                                    | 4.00  | 145.2   | 2.27 |                  |
| Kaliumkarbonat<br>2 K, $\text{CO}_3$               | 0.200 | 33.8    | —    | 18° Kohlrausch 4 |
|                                                    | 0.400 | 80.6    | —    |                  |
|                                                    | 0.667 | 103.4   | —    |                  |
|                                                    | 2     | 132.0   | —    |                  |
|                                                    | 4     | 145.6   | —    |                  |
|                                                    | 20    | 175.8   | —    |                  |
|                                                    | 40    | 188.4   | —    |                  |
|                                                    | 66.7  | 197.8   | —    |                  |
|                                                    | 200   | 216.6   | —    |                  |
|                                                    | 333   | 224.8   | —    |                  |
|                                                    | 1000  | 239.8   | —    |                  |
|                                                    | 2000  | 244.2   | —    |                  |
|                                                    | 3333  | 244.4   | 2.49 |                  |
|                                                    |       | (225.6) | —    |                  |
|                                                    | 10000 | (199.0) | —    |                  |
| Kaliumbikarbonat<br>K, $\text{HCO}_3$              | 2.00  | 122.6   | 1.99 | 18° Kohlrausch 3 |
|                                                    | 4.00  | 134.8   | 2.06 |                  |
| Kaliumcyanid<br>K, CN                              | 1.000 | 93.8    | 1.95 | 18° Kohlrausch 3 |
|                                                    | 2.000 | 97.6    | 2.08 |                  |
| Kaliumferrocyanid<br>4 K, $\text{Fe}(\text{CN})_6$ | 128   | 432.4   | 25°  | Walden 1         |
|                                                    | 256   | 476.8   |      |                  |
|                                                    | 512   | 519.6   |      |                  |
|                                                    | 1024  | 538.0   |      |                  |
|                                                    | 2048  | 587.2   |      |                  |
|                                                    | 4096  | 608.0   |      |                  |

|                                     |      | 18.0° | 50.8° | 82.0°    | 99.4° |           |
|-------------------------------------|------|-------|-------|----------|-------|-----------|
| Kaliumferrocyanid                   | 4    | 246   | 424   | 565      | 658   | Krannhals |
| 4K, Fe(CN) <sup>6</sup>             | 8    | 262   | 443   | 590      | 700   |           |
|                                     | 16   | 282   | 472   | 644      | 762   |           |
|                                     | 32   | 304   | 518   | 715      | 836   |           |
|                                     | 64   | 336   | 570   | 774      | 920   |           |
|                                     | 128  | 376   | 637   | 858      | 1030  |           |
|                                     | 256  | 422   | 714   | 995      | 1132  |           |
|                                     | 512  | 460   | 773   | 1079     | —     |           |
|                                     | 1024 | 504   | 849   | 1176     | —     |           |
|                                     | 4000 | 520   | 936   | 1280     | 1472  |           |
| Kaliumferricyanid                   | 96   | 363.9 | 25°   | Walden 1 |       |           |
| 3K, Fe(CN) <sup>6</sup>             | 192  | 388.5 |       |          |       |           |
|                                     | 384  | 411.3 |       |          |       |           |
|                                     | 768  | 430.8 |       |          |       |           |
|                                     | 1536 | 444.2 |       |          |       |           |
|                                     | 3072 | 459.0 |       |          |       |           |
| Kaliumchromicyanid                  | 96   | 391.5 | 25°   | Walden 2 |       |           |
| 3K, Cr(CN) <sup>6</sup>             | 192  | 417.3 |       |          |       |           |
|                                     | 384  | 437.1 |       |          |       |           |
|                                     | 768  | 454.5 |       |          |       |           |
|                                     | 1536 | 469.5 |       |          |       |           |
|                                     | 3072 | 482.4 |       |          |       |           |
| Kaliumchromat                       | 64   | 242.4 | 25°   | Walden 1 |       |           |
| 2K, CrO <sup>4</sup>                | 128  | 255.0 |       |          |       |           |
|                                     | 256  | 264.0 |       |          |       |           |
|                                     | 512  | 269.0 |       |          |       |           |
|                                     | 1024 | 270.2 |       |          |       |           |
|                                     | 2048 | 274.8 |       |          |       |           |
| Kaliumbichromat                     | 64   | 228.8 | 25°   | Walden 1 |       |           |
| 2K, Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>  | 128  | 233.2 |       |          |       |           |
|                                     | 256  | 235.2 |       |          |       |           |
|                                     | 512  | 236.2 |       |          |       |           |
|                                     | 1024 | 237.6 |       |          |       |           |
|                                     | 2048 | 243.0 |       |          |       |           |
| Kalium-Merkurisulfonat              | 16   | 194.6 | 25°   | Barth    |       |           |
| 2K, HgS <sup>2</sup> O <sup>6</sup> | 32   | 208.0 |       |          |       |           |
|                                     | 64   | 220.4 |       |          |       |           |
|                                     | 128  | 231.0 |       |          |       |           |
|                                     | 256  | 239.0 |       |          |       |           |
|                                     | 512  | 246.2 |       |          |       |           |
|                                     | 1024 | 252.0 |       |          |       |           |

|                                                                                                       |        |       |                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-----------------------|
| Kaliumplatinchlorid<br>2K, PtCl <sup>6</sup>                                                          | 64     | 217.0 | 25° Walden 2          |
|                                                                                                       | 128    | 228.8 |                       |
|                                                                                                       | 256    | 238.2 |                       |
|                                                                                                       | 512    | 245.4 |                       |
|                                                                                                       | 1024   | 251.4 |                       |
|                                                                                                       | 2048   | 256.8 |                       |
| Kaliumacetat<br>K, C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>                                       | 0.100  | 4.03  | 4.21 18° Kohlrausch 3 |
|                                                                                                       | 0.111  | 6.67  | 3.68                  |
|                                                                                                       | 0.125  | 9.88  | 3.26                  |
|                                                                                                       | 0.143  | 13.76 | 2.94                  |
|                                                                                                       | 0.167  | 18.43 | 2.70                  |
|                                                                                                       | 0.200  | 23.74 | 2.52                  |
|                                                                                                       | 0.250  | 30.0  | 2.39                  |
|                                                                                                       | 0.333  | 37.3  | 2.27                  |
|                                                                                                       | 0.500  | 45.2  | 2.21                  |
|                                                                                                       | 1.00   | 55.4  | 2.20                  |
|                                                                                                       | 2.00   | 62.4  | 2.24                  |
|                                                                                                       |        |       |                       |
| Kaliumacetat<br>K, C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>                                       | 0.100  | 3.0   | — 18° Kohlrausch      |
|                                                                                                       | 0.200  | 24.0  | —                     |
|                                                                                                       | 0.333  | 38.1  | —                     |
|                                                                                                       | 1      | 59.4  | —                     |
|                                                                                                       | 2      | 67.1  | —                     |
|                                                                                                       | 10     | 78.4  | —                     |
|                                                                                                       | 20     | 82.0  | —                     |
|                                                                                                       | 33.3   | 84.1  | —                     |
|                                                                                                       | 100    | 87.9  | —                     |
|                                                                                                       | 166.7  | 89.1  | —                     |
|                                                                                                       | 500    | 91.3  | —                     |
|                                                                                                       | 1000   | 91.9  | 2.29                  |
|                                                                                                       | 1667   | 92.3  | —                     |
|                                                                                                       | 5000   | 93.3  | —                     |
|                                                                                                       | 10000  | 93.4  | —                     |
|                                                                                                       | 16667  | 93.5  | —                     |
|                                                                                                       | 50000  | 94.3  | —                     |
|                                                                                                       | 100000 | 93.9  | —                     |
| Kaliumoxalat<br>2K, C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>                                                     | 1.33   | 127.9 | 2.06 18° Kohlrausch 3 |
|                                                                                                       | 2.00   | 137.6 | 2.09                  |
|                                                                                                       | 4.00   | 149.2 | 2.14                  |
| Kalium-m-nitrobenzol-<br>sulfonat<br>K, SO <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> NO <sup>2</sup> | 32     | 89.0  | 25° Ostwald 2         |
|                                                                                                       | 64     | 91.9  |                       |
|                                                                                                       | 128    | 94.1  |                       |
|                                                                                                       | 256    | 96.2  |                       |
|                                                                                                       | 512    | 97.7  |                       |
|                                                                                                       | 1024   | 98.5  |                       |

|                                         |      |      |               |
|-----------------------------------------|------|------|---------------|
| Kalium- $\phi$ -kumol-                  | 32   | 84.9 | 25° Ostwald 2 |
| sulfonat                                | 64   | 87.9 |               |
| K, $\text{SO}^3\text{C}^6\text{H}^{11}$ | 128  | 89.9 |               |
|                                         | 256  | 91.9 |               |
|                                         | 512  | 93.7 |               |
|                                         | 1024 | 94.4 |               |

## 3. Natriumsalze.

|                 |        |       |      |                  |
|-----------------|--------|-------|------|------------------|
| Natriumhydroxyd | 0.0625 | 5.91  | 7.26 | 18° Kohlrausch 3 |
| Na, OH          | 0.0667 | 6.77  | 6.81 |                  |
|                 | 0.0714 | 7.96  | 6.33 |                  |
|                 | 0.0769 | 9.59  | 5.86 |                  |
|                 | 0.0833 | 11.87 | 5.42 |                  |
|                 | 0.0909 | 14.95 | 4.97 |                  |
|                 | 0.100  | 18.96 | 4.52 |                  |
|                 | 0.111  | 24.40 | 4.09 |                  |
|                 | 0.125  | 31.40 | 3.69 |                  |
|                 | 0.143  | 40.3  | 3.33 |                  |
|                 | 0.167  | 51.4  | 2.96 |                  |
|                 | 0.200  | 65.2  | 2.66 |                  |
|                 | 0.250  | 81.6  | 2.41 |                  |
|                 | 0.333  | 100.7 | 2.21 |                  |
|                 | 0.500  | 124.4 | 2.09 |                  |
|                 | 1.00   | 148.8 | 1.99 |                  |
|                 | 2.00   | 163.4 | 1.94 |                  |

|                 |       |         |   |                  |
|-----------------|-------|---------|---|------------------|
| Natriumhydroxyd | 0.100 | 19.0    | — | 18° Kohlrausch 4 |
| Na, OH          | 0.200 | 65.2    | — |                  |
|                 | 0.333 | 100.7   | — |                  |
|                 | 1     | 149.0   | — |                  |
|                 | 2     | 163.0   | — |                  |
|                 | 10    | 170.0   | — |                  |
|                 | 20    | 174.0   | — |                  |
|                 | 33.3  | 180.0   | — |                  |
|                 | 100   | 187.0   | — |                  |
|                 | 166.7 | 188.0   | — |                  |
|                 | 500   | (186.0) | — |                  |
|                 | 1000  | (181.0) | — |                  |
|                 | 1667  | (176.0) | — |                  |

|                |       |      |      |              |
|----------------|-------|------|------|--------------|
| Natriumchlorid | 0.182 | 36.7 | 2.34 | Kohlrausch 3 |
| Na, Cl         | 0.200 | 39.8 | 2.27 |              |
|                | 0.222 | 43.0 | 2.22 |              |
|                | 0.250 | 46.1 | 2.17 |              |
|                | 0.286 | 49.4 | 2.14 |              |
|                | 0.333 | 52.8 | 2.13 |              |
|                | 0.400 | 56.5 | 2.13 |              |
|                | 0.500 | 60.5 | 2.14 |              |

|                |        |       |                    |                       |
|----------------|--------|-------|--------------------|-----------------------|
|                | 0.667  | 65.0  | 2.16               |                       |
|                | 1.000  | 69.8  | 2.18               |                       |
|                | 2.000  | 76.0  | 2.20               |                       |
| Natriumchlorid | 0.200  | 39.8  | —                  | 18° Kohlrausch 4      |
| Na, Cl         | 0.333  | 52.8  | —                  |                       |
|                | 1      | 69.5  | —                  |                       |
|                | 2      | 75.7  | —                  |                       |
|                | 10     | 86.5  | —                  |                       |
|                | 20     | 89.7  | —                  |                       |
|                | 33.3   | 92.0  | —                  |                       |
|                | 100    | 96.2  | —                  |                       |
|                | 166.7  | 97.6  | —                  |                       |
|                | 500    | 99.8  | —                  |                       |
|                | 1000   | 100.8 | 2.38               |                       |
|                | 1667   | 101.4 | —                  |                       |
|                | 5000   | 101.8 | —                  |                       |
|                | 10000  | 102.9 | —                  |                       |
|                | 16667  | 102.7 | —                  |                       |
|                | 50000  | 102.8 | —                  |                       |
|                | 100000 | 102.4 | —                  |                       |
| Natriumchlorid | 204    | 92    | —                  | 18° Vicentini 2       |
| Na, Cl         | 625    | 95    | 2.32               |                       |
|                | 909    | 97    | 2.36               |                       |
| Natriumchlorid | 32     | 106.6 | 25° nach Ostwald 2 |                       |
| Na, Cl         | 64     | 109.7 |                    |                       |
|                | 128    | 112.4 |                    |                       |
|                | 256    | 113.9 |                    |                       |
|                | 512    | 117.2 |                    |                       |
|                | 1024   | 118.5 |                    |                       |
| Natriumchlorid | 32     | 107.2 | 25° nach Walden 2  |                       |
| Na, Cl         | 64     | 110.3 |                    |                       |
|                | 128    | 112.6 |                    |                       |
|                | 256    | 114.7 |                    |                       |
|                | 512    | 116.6 |                    |                       |
|                | 1024   | 117.8 |                    |                       |
|                |        | 18.0° | 50.3°              | 82.0° 99.4°           |
| Natriumchlorid | 1      | 69.4  | 121.0              | 174.5 204.4 Krannhals |
| Na, Cl         | 2      | 75.2  | 132.2              | 190.8 225.2           |
|                | 4      | 79.5  | 141.1              | 207.8 244.6           |
|                | 8      | 83.2  | 149.0              | 221.6 257.9           |
|                | 16     | 85.8  | 155.1              | 240.0 268.1           |
|                | 32     | 89.5  | 163.0              | 248.0 279.0           |
|                | 64     | 92.0  | 167.8              | 255.0 288.0           |
|                | 128    | 95.0  | 172.5              | 262.4 —               |
|                | 256    | 91.1  | 176.3              | 270.0 —               |
|                | 1000   | 100.0 | 182.0              | — 316.0               |



|                                           |       |       |               |                  |
|-------------------------------------------|-------|-------|---------------|------------------|
| Natriumchlorat<br>Na, ClO <sup>3</sup>    | 32    | 95.0  | 25° Ostwald 2 |                  |
|                                           | 64    | 98.1  |               |                  |
|                                           | 128   | 100.5 |               |                  |
|                                           | 256   | 103.0 |               |                  |
|                                           | 512   | 104.7 |               |                  |
|                                           | 1024  | 105.8 |               |                  |
| Natriumperchlorat<br>Na, ClO <sup>4</sup> | 32    | 104.5 | 25° Ostwald 2 |                  |
|                                           | 64    | 107.8 |               |                  |
|                                           | 128   | 110.4 |               |                  |
|                                           | 256   | 112.6 |               |                  |
|                                           | 512   | 114.1 |               |                  |
|                                           | 1024  | 116.0 |               |                  |
| Natriumperchlorat<br>Na, ClO <sup>4</sup> | 32    | 105.6 | 25° Walden 2  |                  |
|                                           | 64    | 108.9 |               |                  |
|                                           | 128   | 111.5 |               |                  |
|                                           | 256   | 113.8 |               |                  |
|                                           | 512   | 115.7 |               |                  |
|                                           | 1024  | 117.1 |               |                  |
| Natriumbromid<br>Na, Br                   | 32    | 107.9 | 25° Ostwald 2 |                  |
|                                           | 64    | 110.9 |               |                  |
|                                           | 128   | 113.8 |               |                  |
|                                           | 256   | 116.5 |               |                  |
|                                           | 512   | 118.6 |               |                  |
|                                           | 1024  | 119.9 |               |                  |
| Natriumjodid<br>Na, J                     | 0.250 | 50.7  | 2.01          | 18° Kohlrausch 3 |
|                                           | 0.333 | 57.5  | 1.97          |                  |
|                                           | 0.500 | 64.8  | 2.01          |                  |
|                                           | 1.000 | 72.9  | 2.12          |                  |
|                                           | 2.000 | 77.6  | 2.19          |                  |
| Natriumjodid<br>Na, J                     | 32    | 105.7 | 25° Ostwald 2 |                  |
|                                           | 64    | 109.3 |               |                  |
|                                           | 128   | 112.3 |               |                  |
|                                           | 256   | 115.2 |               |                  |
|                                           | 512   | 117.9 |               |                  |
|                                           | 1024  | 119.1 |               |                  |
| Natriumjodat<br>Na, JO <sup>3</sup>       | 32    | 74.2  | 25° Walden 2  |                  |
|                                           | 64    | 77.1  |               |                  |
|                                           | 128   | 79.5  |               |                  |
|                                           | 256   | 81.5  |               |                  |
|                                           | 512   | 83.1  |               |                  |
|                                           | 1024  | 84.4  |               |                  |

|                                             |       |         |               |
|---------------------------------------------|-------|---------|---------------|
| Natriumperjodat<br>Na, JO <sup>4</sup>      | 32    | 87.4    | 25° Walden 2  |
|                                             | 64    | 90.5    |               |
|                                             | 128   | 92.9    |               |
|                                             | 256   | 95.0    |               |
|                                             | 512   | 96.5    |               |
|                                             | 1024  | 97.8    |               |
| Dinatriumperjodat<br>2 Na, HJO <sup>5</sup> | 64    | 145.8   | 25° Walden 2  |
|                                             | 128   | 164.6   |               |
|                                             | 256   | 181.0   |               |
|                                             | 512   | 192.4   |               |
|                                             | 1024  | 200.0   |               |
|                                             | 2048  | 205.4   |               |
|                                             | 4096  | 208.6   |               |
| Trinatriumperjodat<br>3 Na, JO <sup>5</sup> | 96    | 321.6   | 25° Walden 2  |
|                                             | 192   | 359.4   |               |
|                                             | 384   | 378.9   |               |
|                                             | 768   | 387.6   |               |
|                                             | 1536  | (385.2) |               |
|                                             | 3072  | (378.6) |               |
| Natriumfluorid<br>Na, Fl                    | 32    | 87.0    | 25° Walden 2  |
|                                             | 64    | 89.9    |               |
|                                             | 128   | 92.4    |               |
|                                             | 256   | 94.6    |               |
|                                             | 512   | 96.2    |               |
|                                             | 1024  | 97.3    |               |
| Natriumsulfid<br>2 Na, S                    | 0.355 | 72.4    | 2.95 18° Bock |
|                                             | 0.428 | 89.8    |               |
|                                             | 0.481 | 106.0   |               |
|                                             | 0.730 | 137.8   |               |
|                                             | 1.47  | 181.7   |               |
|                                             | 3.78  | 216.1   |               |
| Natriumsulfit<br>2 Na, SO <sup>3</sup>      | 0.5   | 51.4    | 25° Barth     |
|                                             | 1     | 79.2    |               |
|                                             | 2     | 101.2   |               |
|                                             | 4     | 120.2   |               |
|                                             | 8     | 136.8   |               |
|                                             | 16    | 150.0   |               |
|                                             | 32    | 164.9   |               |
|                                             | 64    | 177.3   |               |
|                                             | 128   | 190.0   |               |
|                                             | 256   | 199.8   |               |
|                                             | 512   | 207.6   |               |
|                                             | 1024  | 212.4   |               |
|                                             | 2048  | 215.0   |               |

|                                    |        |       |                    |
|------------------------------------|--------|-------|--------------------|
| Natriumbisulfit                    | 32     | 80.9  | 25° Barth          |
| Na, HSO <sup>3</sup>               | 64     | 84.7  |                    |
|                                    | 128    | 88.7  |                    |
|                                    | 256    | 92.5  |                    |
|                                    | 512    | 95.8  |                    |
|                                    | 1024   | 98.8  |                    |
| Natriumpyrosulfit                  | 64     | 135.8 | 25° Walden 1       |
| 2Na, S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | 128    | 142.6 |                    |
|                                    | 256    | 150.0 |                    |
|                                    | 512    | 152.0 |                    |
|                                    | 1024   | 149.6 |                    |
|                                    | 2048   | 138.4 |                    |
| Kaliumnatriumsulfit                | 0.5    | 75.0  | 25° Barth          |
| K, Na, SO <sup>3</sup>             | 1      | 102.0 |                    |
|                                    | 2      | 123.6 |                    |
|                                    | 4      | 140.2 |                    |
|                                    | 8      | 155.7 |                    |
|                                    | 16     | 170.5 |                    |
|                                    | 32     | 184.2 |                    |
|                                    | 64     | 197.5 |                    |
|                                    | 128    | 208.1 |                    |
|                                    | 256    | 218.3 |                    |
|                                    | 512    | 227.1 |                    |
|                                    | 1024   | 232.6 |                    |
|                                    | 2048   | 235.4 |                    |
| Natriumsulfat                      | 1      | 75.2  | — 18° Kohlrausch 4 |
| 2Na, SO <sup>4</sup>               | 2      | 95.0  | —                  |
|                                    | 4      | 111.8 | —                  |
|                                    | 20     | 146.8 | —                  |
|                                    | 40     | 156.8 | —                  |
|                                    | 66.7   | 165.6 | —                  |
|                                    | 200    | 181.2 | —                  |
|                                    | 333    | 186.6 | —                  |
|                                    | 1000   | 196.0 | —                  |
|                                    | 2000   | 199.6 | 2.40               |
|                                    | 3333   | 201.8 | —                  |
|                                    | 10000  | 205.2 | —                  |
|                                    | 20000  | 206.8 | —                  |
|                                    | 33333  | 207.6 | —                  |
|                                    | 100000 | 211.2 | —                  |
|                                    | 200000 | 210.8 | —                  |
| Natriumsulfat                      | 775    | 188   | — 18° Vicentini 2  |
| 2Na, SO <sup>4</sup>               | 1460   | 194   | —                  |
|                                    | 2354   | 202   | —                  |

|                                         |                                                                                                                         |                                                                                                                              |                                                                                        |                                                                                        |                                                                                         |           |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Natriumsulfat<br>2Na, SO <sup>4</sup>   | 0.80<br>1.00<br>1.33<br>2.00<br>4.00                                                                                    | 67.8<br>75.2<br>84.4<br>96.4<br>112.0                                                                                        | 2.57<br>2.54<br>2.49<br>2.42<br>2.32                                                   | 18° Kohlrausch 3                                                                       |                                                                                         |           |
| Natriumsulfat<br>2Na, SO <sup>4</sup>   | 2<br>4<br>8<br>16<br>32<br>64<br>128<br>256<br>512<br>2000                                                              | 94.8<br>110.6<br>124.6<br>137.2<br>150.0<br>160.6<br>173.0<br>181.0<br>185.4<br>192.0                                        | 171.4<br>201.6<br>227.2<br>243.6<br>281.4<br>302.4<br>324.8<br>341.6<br>356.6<br>380.0 | 252.0<br>296.0<br>325.4<br>373.2<br>412.2<br>445.0<br>476.6<br>506.8<br>538.6<br>580.0 | 99.4°<br>286.4<br>341.4<br>389.4<br>433.2<br>478.0<br>517.4<br>549.6<br>—<br>—<br>691.0 | Krannhals |
| Natriumbisulfat<br>Na, HSO <sup>4</sup> | 32<br>64<br>128<br>256<br>512<br>1024                                                                                   | 298.8<br>343.5<br>383.0<br>422.0<br>457.5<br>481.0                                                                           | 25° Barth                                                                              |                                                                                        |                                                                                         |           |
| Natriumnitrat<br>Na, NO <sup>3</sup>    | 0.250<br>0.333<br>0.500<br>1.000<br>2.000                                                                               | 36.6<br>43.0<br>51.0<br>61.5<br>68.4                                                                                         | 2.19<br>2.16<br>2.16<br>2.19<br>2.23                                                   | 18° Kohlrausch 3                                                                       |                                                                                         |           |
| Natriumnitrat<br>Na, NO <sup>3</sup>    | 0.333<br>1<br>2<br>10<br>20<br>33.3<br>100<br>166.7<br>500<br>1000<br>1667<br>5000<br>10000<br>16667<br>50000<br>100000 | 43.0<br>61.7<br>69.4<br>81.7<br>85.5<br>87.7<br>90.7<br>92.1<br>94.2<br>95.2<br>95.6<br>96.6<br>97.5<br>97.0<br>97.2<br>97.5 | —<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>2.26<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—        | 18° Kohlrausch 4                                                                       |                                                                                         |           |

|                                    |      |       |               |       |       |           |
|------------------------------------|------|-------|---------------|-------|-------|-----------|
| Natriumnitrat                      | 32   | 101.5 | 25° Ostwald 2 |       |       |           |
| Na, NO <sup>3</sup>                | 64   | 104.9 |               |       |       |           |
|                                    | 128  | 107.6 |               |       |       |           |
|                                    | 256  | 110.2 |               |       |       |           |
|                                    | 512  | 112.0 |               |       |       |           |
|                                    | 1024 | 112.7 |               |       |       |           |
|                                    |      | 18.0° | 50.8°         | 82.0° | 99.4° |           |
| Natriumnitrat                      | 1    | 61.1  | 105.6         | 152.4 | 173.7 | Krannbals |
| Na, NO <sup>3</sup>                | 2    | 69.8  | 119.9         | 172.4 | 199.5 |           |
|                                    | 4    | 74.4  | 130.2         | 189.0 | 222.4 |           |
|                                    | 8    | 79.2  | 138.6         | 203.8 | 238.6 |           |
|                                    | 16   | 83.7  | 145.6         | 217.9 | 252.5 |           |
|                                    | 32   | 86.7  | 153.1         | 225.5 | 268.6 |           |
|                                    | 64   | 89.0  | 158.1         | 233.7 | —     |           |
|                                    | 128  | 91.2  | 161.8         | 243.0 | —     |           |
|                                    | 256  | 93.3  | 166.1         | 250.1 | —     |           |
|                                    | 1000 | 95.0  | 170.0         | 260.0 | 309.0 |           |
| Mononatriumphosphat                | 32   | 69.8  | 25° Walden 1  |       |       |           |
| Na, H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> | 64   | 72.7  |               |       |       |           |
|                                    | 128  | 75.1  |               |       |       |           |
|                                    | 256  | 76.9  |               |       |       |           |
|                                    | 512  | 78.7  |               |       |       |           |
|                                    | 1024 | 80.5  |               |       |       |           |
| Dinatriumphosphat                  | 64   | 159.2 | 25° Walden 1  |       |       |           |
| 2Na, HPO <sup>4</sup>              | 128  | 169.6 |               |       |       |           |
|                                    | 256  | 178.8 |               |       |       |           |
|                                    | 512  | 184.2 |               |       |       |           |
|                                    | 1024 | 186.8 |               |       |       |           |
|                                    | 2048 | 188.4 |               |       |       |           |
| Trinatriumphosphat                 | 96   | 292.5 | 25° Walden 1  |       |       |           |
| 3Na, PO <sup>4</sup>               | 192  | 321.0 |               |       |       |           |
|                                    | 384  | 338.4 |               |       |       |           |
|                                    | 768  | 345.6 |               |       |       |           |
|                                    | 1536 | 345.9 |               |       |       |           |
|                                    | 3672 | 342.4 |               |       |       |           |
| Natriumpyrophosphat                | 128  | 298.8 | 25° Walden 1  |       |       |           |
| 4Na, P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> | 256  | 348.0 |               |       |       |           |
|                                    | 512  | 375.2 |               |       |       |           |
|                                    | 1024 | 409.6 |               |       |       |           |
|                                    | 2048 | 431.6 |               |       |       |           |
|                                    | 4096 | 442.0 |               |       |       |           |

|                                                                  |      |       |              |
|------------------------------------------------------------------|------|-------|--------------|
| Natriummetaarsenit<br>Na, AsO <sup>3</sup>                       | 32   | 73.3  | 25° Walden 2 |
|                                                                  | 64   | 77.4  |              |
|                                                                  | 128  | 81.0  |              |
|                                                                  | 256  | 84.3  |              |
|                                                                  | 512  | 87.4  |              |
|                                                                  | 1024 | 90.8  |              |
| Natriumorthoarsenit<br>3 Na, AsO <sup>3</sup>                    | 96   | 474.0 | 25° Walden 2 |
|                                                                  | 192  | 481.5 |              |
|                                                                  | 384  | 482.4 |              |
|                                                                  | 768  | 480.6 |              |
|                                                                  | 1536 | 470.4 |              |
|                                                                  | 3072 | 462.9 |              |
| Mononatriumarseniat<br>Na, H <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup>       | 32   | 67.6  | 25° Walden 1 |
|                                                                  | 64   | 70.6  |              |
|                                                                  | 128  | 73.2  |              |
|                                                                  | 256  | 75.4  |              |
|                                                                  | 512  | 77.4  |              |
|                                                                  | 1024 | 78.6  |              |
| Dinatriumarseniat<br>2 Na, HAsO <sup>4</sup>                     | 64   | 158.0 | 25° Walden 2 |
|                                                                  | 128  | 169.4 |              |
|                                                                  | 256  | 177.6 |              |
|                                                                  | 512  | 184.0 |              |
|                                                                  | 1024 | 188.8 |              |
|                                                                  | 2048 | 191.8 |              |
| Trinatriumarseniat<br>3 Na, AsO <sup>4</sup>                     | 96   | 284.1 | 25° Walden 2 |
|                                                                  | 192  | 316.5 |              |
|                                                                  | 384  | 341.1 |              |
|                                                                  | 768  | 355.5 |              |
|                                                                  | 1536 | 357.9 |              |
|                                                                  | 3072 | 355.2 |              |
| Natriumtetraborat (Borax)<br>2 Na, B <sup>4</sup> O <sup>7</sup> | 64   | 135.6 | 25° Walden 1 |
|                                                                  | 128  | 143.6 |              |
|                                                                  | 256  | 149.2 |              |
|                                                                  | 512  | 153.8 |              |
|                                                                  | 1024 | 158.2 |              |
|                                                                  | 2048 | 182.6 |              |
| Natriumbiborat<br>2 Na, B <sup>3</sup> O <sup>3</sup>            | 64   | 137.2 | 25° Walden 1 |
|                                                                  | 128  | 145.6 |              |
|                                                                  | 256  | 152.2 |              |
|                                                                  | 512  | 157.8 |              |
|                                                                  | 1024 | 162.3 |              |
|                                                                  | 2048 | 166.6 |              |

|                                                                  |       |         |              |                  |
|------------------------------------------------------------------|-------|---------|--------------|------------------|
| Natriumkarbonat<br>2 Na, CO <sup>3</sup>                         | 0.571 | 45.4    | 2.99         | 18° Kohlrausch 3 |
|                                                                  | 0.667 | 50.8    | 2.89         |                  |
|                                                                  | 0.800 | 57.2    | 2.80         |                  |
|                                                                  | 1.00  | 64.7    | 2.70         |                  |
|                                                                  | 1.33  | 73.7    | 2.62         |                  |
|                                                                  | 2.00  | 84.6    | 2.52         |                  |
|                                                                  | 4.00  | 98.8    | 2.44         |                  |
| Natriumkarbonat<br>2 Na, CO <sup>3</sup>                         | 0.667 | 50.8    | —            | 18° Kohlrausch 4 |
|                                                                  | 2     | 85.4    | —            |                  |
|                                                                  | 4     | 102.0   | —            |                  |
|                                                                  | 20    | 136.4   | —            |                  |
|                                                                  | 40    | 150.2   | —            |                  |
|                                                                  | 66.7  | 159.8   | —            |                  |
|                                                                  | 200   | 179.8   | —            |                  |
|                                                                  | 333   | 191.2   | —            |                  |
|                                                                  | 1000  | 202.0   | —            |                  |
|                                                                  | 2000  | 207.4   | 2.65         |                  |
|                                                                  | 3333  | 209.2   | —            |                  |
|                                                                  | 10000 | (197.6) | —            |                  |
|                                                                  |       | (174.8) |              |                  |
| Natriumbichromat<br>2 Na, Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>         | 64    | 190.0   | 25° Walden 2 |                  |
|                                                                  | 128   | 193.0   |              |                  |
|                                                                  | 256   | 193.6   |              |                  |
|                                                                  | 512   | 194.0   |              |                  |
|                                                                  | 1024  | 195.4   |              |                  |
|                                                                  | 2048  | 197.6   |              |                  |
|                                                                  | 4096  | 204.6   |              |                  |
| Natriummolybdat<br>2 Na, MoO <sup>4</sup>                        | 64    | 188.0   | 25° Walden 1 |                  |
|                                                                  | 128   | 198.4   |              |                  |
|                                                                  | 256   | 207.6   |              |                  |
|                                                                  | 512   | 214.4   |              |                  |
|                                                                  | 1024  | 220.4   |              |                  |
|                                                                  | 2048  | 226.0   |              |                  |
| Natriumwolframat<br>2 Na, WO <sup>4</sup>                        | 64    | 179.4   | 25° Walden 1 |                  |
|                                                                  | 128   | 190.4   |              |                  |
|                                                                  | 256   | 199.0   |              |                  |
|                                                                  | 512   | 206.4   |              |                  |
|                                                                  | 1024  | 211.2   |              |                  |
|                                                                  | 2048  | 217.8   |              |                  |
| Natrium-Merkurisulfonat<br>2 Na, HgS <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | 16    | 159.0   | 25° Barth    |                  |
|                                                                  | 32    | 171.6   |              |                  |
|                                                                  | 64    | 182.0   |              |                  |
|                                                                  | 128   | 190.8   |              |                  |
|                                                                  | 256   | 197.4   |              |                  |
|                                                                  | 512   | 205.6   |              |                  |
|                                                                  | 1024  | 213.0   |              |                  |

|                                                   |       |       |      |                  |
|---------------------------------------------------|-------|-------|------|------------------|
| Natriumplatincyankür                              | 64    | 206.8 | 25°  | Walden 2         |
| 2 Na, Pt(CN) <sup>4</sup>                         | 128   | 218.0 |      |                  |
|                                                   | 256   | 226.2 |      |                  |
|                                                   | 512   | 233.2 |      |                  |
|                                                   | 1024  | 238.8 |      |                  |
|                                                   | 2048  | 244.0 |      |                  |
| Natriumacetat                                     | 0.200 | 9.90  | 4.10 | 18° Kohlrausch 3 |
| Na, C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>  | 0.250 | 14.38 | 3.40 |                  |
|                                                   | 0.333 | 20.30 | 3.06 |                  |
|                                                   | 0.500 | 28.05 | 2.75 |                  |
|                                                   | 1.00  | 38.9  | 2.55 |                  |
|                                                   | 2.00  | 46.6  | 2.53 |                  |
| Natriummethylsulfat                               | 32    | 81.6  | 25°  | Ostwald 2        |
| Na, SO <sup>4</sup> CH <sup>3</sup>               | 64    | 84.3  |      |                  |
|                                                   | 128   | 86.5  |      |                  |
|                                                   | 256   | 88.1  |      |                  |
|                                                   | 512   | 89.5  |      |                  |
|                                                   | 1024  | 90.8  |      |                  |
| Natriumäthylsulfat                                | 32    | 79.1  | 25°  | Ostwald 2        |
| Na, SO <sup>4</sup> C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> | 64    | 81.8  |      |                  |
|                                                   | 128   | 83.6  |      |                  |
|                                                   | 256   | 84.8  |      |                  |
|                                                   | 512   | 85.3  |      |                  |
|                                                   | 1024  | 87.5  |      |                  |
| Natriumpropylsulfat                               | 32    | 72.8  | 25°  | Ostwald 2        |
| Na, SO <sup>4</sup> C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> | 64    | 75.3  |      |                  |
|                                                   | 128   | 77.3  |      |                  |
|                                                   | 256   | 79.6  |      |                  |
|                                                   | 512   | 81.2  |      |                  |
|                                                   | 1024  | 82.9  |      |                  |
| Natriumisobutylsulfat                             | 32    | 68.9  | 25°  | Ostwald 2        |
| Na, SO <sup>4</sup> C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> | 64    | 71.8  |      |                  |
|                                                   | 128   | 74.0  |      |                  |
|                                                   | 256   | 76.0  |      |                  |
|                                                   | 512   | 77.6  |      |                  |
|                                                   | 1024  | 78.0  |      |                  |
| Natriumbenzolsulfonat                             | 32    | 70.8  | 25°  | Ostwald 2        |
| Na, SO <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> | 64    | 73.4  |      |                  |
|                                                   | 128   | 76.0  |      |                  |
|                                                   | 256   | 77.9  |      |                  |
|                                                   | 512   | 79.6  |      |                  |
|                                                   | 1024  | 80.6  |      |                  |



|                                                  |      |      |               |
|--------------------------------------------------|------|------|---------------|
| Natriumnitrobenzolsulfonat                       | 32   | 69.7 | 25° Ostwald 2 |
| Na, $\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2$ | 64   | 72.4 |               |
|                                                  | 128  | 74.8 |               |
|                                                  | 256  | 75.7 |               |
|                                                  | 512  | 77.7 |               |
|                                                  | 1024 | 78.8 |               |
| Natriumpikrat                                    | 32   | 68.3 | 25° Ostwald 2 |
| Na, $\text{OC}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^3$       | 64   | 71.3 |               |
|                                                  | 128  | 73.2 |               |
|                                                  | 256  | 74.8 |               |
|                                                  | 512  | 76.3 |               |
|                                                  | 1024 | 77.5 |               |
| Natriumnaphthalinsulfonat                        | 32   | 66.6 | 25° Ostwald 2 |
| Na, $\text{SO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17}$      | 64   | 69.1 |               |
|                                                  | 128  | 71.9 |               |
|                                                  | 256  | 74.1 |               |
|                                                  | 512  | 75.5 |               |
|                                                  | 1024 | 76.4 |               |
| Natriumpseudokumol-                              | 32   | 64.1 | 25° Ostwald 2 |
| sulfonat                                         | 64   | 65.7 |               |
| Na, $\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^{11}$         | 128  | 69.0 |               |
|                                                  | 256  | 71.0 |               |
|                                                  | 512  | 72.7 |               |
|                                                  | 1024 | 73.3 |               |

Die nachstehenden Leitfähigkeiten von 44 Natriumsalzen organischer Säuren sind von mir (Ztschr. f. ph. Ch. 2, 840. 1888) gemessen worden. Ich gebe die Zahlen nachstehend, um Raum zu sparen, in etwas anderer Ordnung. Die Temperatur ist 25° C.

|                              | $v =$ | 32   | 64   | 128  | 256  | 512  | 1042 l |
|------------------------------|-------|------|------|------|------|------|--------|
| Natriumsalz der Ameisensäure |       | 87.8 | 90.7 | 92.6 | 94.4 | 96.2 | 98.1   |
| „ „ Essigsäure               |       | 75.5 | 77.6 | 79.8 | 81.6 | 83.5 | 85.0   |
| „ „ Propionsäure             |       | 70.8 | 73.2 | 75.9 | 77.6 | 79.6 | 81.0   |
| „ „ Buttersäure              |       | 67.4 | 69.8 | 72.2 | 74.0 | 75.7 | 77.4   |
| „ „ Isobuttersäure           |       | 67.2 | 70.0 | 72.5 | 74.5 | 76.2 | 77.7   |
| „ „ Valeriansäure            |       | 65.6 | 68.0 | 70.3 | 72.2 | 73.8 | 75.4   |
| „ „ Kapronsäure              |       | 64.4 | 66.8 | 68.9 | 70.6 | 72.4 | 74.0   |
| „ „ Akrylsäure               |       | 71.0 | 73.8 | 76.2 | 78.4 | 80.3 | 81.7   |
| „ „ $\alpha$ -Krotonsäure    |       | 69.0 | 71.2 | 73.2 | 75.2 | 76.8 | 78.8   |
| „ „ $\beta$ -Krotonsäure     |       | 69.3 | 71.0 | 73.6 | 75.5 | 77.3 | 78.9   |
| „ „ Angelikasäure            |       | 66.3 | 68.6 | 71.1 | 72.7 | 74.4 | 76.0   |
| „ „ Tiglinsäure              |       | 66.4 | 68.9 | 71.1 | 73.0 | 74.7 | 76.8   |
| „ „ Hydrosorbinsäure         |       | 64.9 | 67.6 | 70.5 | 72.6 | 74.2 | 76.2   |
| „ „ Tetrolsäure              |       | 72.4 | 75.1 | 77.2 | 79.0 | 80.8 | 82.4   |

|                 |                     | v — 32                     | 64   | 128  | 256  | 512  | 1024 |
|-----------------|---------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| Natriumsalz der | Monochloressigsäure | 73.7                       | 76.2 | 78.6 | 80.7 | 82.8 | 84.9 |
| "               | "                   | Dichloressigsäure          | 71.9 | 74.8 | 77.0 | 78.9 | 80.4 |
| "               | "                   | Trichloressigsäure         | 69.6 | 71.1 | 74.2 | 76.2 | 77.8 |
| "               | "                   | $\alpha$ -Chlorisokrotons. | 68.4 | 72.0 | 78.2 | 75.2 | 77.0 |
| "               | "                   | $\beta$ -Chlorkrotonsäure  | 68.2 | 70.8 | 78.1 | 75.2 | 77.4 |
| "               | "                   | $\beta$ -Chlorisokrotons.  | 68.4 | 70.8 | 78.0 | 75.2 | 77.0 |
| "               | "                   | Glykolsäure                | 74.0 | 76.4 | 79.0 | 81.2 | 83.0 |
| "               | "                   | Milchsäure                 | 69.6 | 71.6 | 74.1 | 76.4 | 78.2 |
| "               | "                   | Trichlormilchsäure         | 65.2 | 67.4 | 69.8 | 71.7 | 73.3 |
| "               | "                   | Brenzschleimsäure          | 69.8 | 72.2 | 74.5 | 76.9 | 79.3 |
| "               | "                   | Benzoessäure               | 68.7 | 70.3 | 72.8 | 74.2 | 75.6 |
| "               | "                   | o-Toluylsäure              | 66.5 | 69.1 | 71.8 | 73.4 | 75.1 |
| "               | "                   | m-Toluylsäure              | 66.6 | 69.1 | 71.8 | 73.4 | 75.5 |
| "               | "                   | p-Toluylsäure              | 66.2 | 68.6 | 70.8 | 73.0 | 75.0 |
| "               | "                   | $\alpha$ -Toluylsäure      | 66.5 | 68.8 | 71.1 | 73.2 | 75.2 |
| "               | "                   | o-Chlorbenzoessäure        | 67.3 | 69.6 | 72.1 | 74.5 | 76.2 |
| "               | "                   | m-Brombenzoessäure         | 67.2 | 69.9 | 72.2 | 74.2 | 75.8 |
| "               | "                   | o-Amidobenzoessäure        | 66.5 | 68.9 | 71.4 | 73.5 | 75.3 |
| "               | "                   | m-Amidobenzoessäure        | 66.6 | 69.0 | 71.4 | 73.7 | 75.0 |
| "               | "                   | o-Nitrobenzoessäure        | 66.7 | 69.1 | 71.2 | 73.3 | 74.8 |
| "               | "                   | p-Nitrobenzoessäure        | 67.4 | 69.4 | 71.5 | 73.6 | 75.0 |
| "               | "                   | Anissäure                  | 65.8 | 68.0 | 70.4 | 72.2 | 73.8 |
| "               | "                   | Zimmtsäure                 | 64.3 | 66.6 | 68.6 | 70.8 | 72.4 |
| "               | "                   | Tropasäure                 | 64.0 | 66.2 | 68.5 | 70.4 | 72.1 |
| "               | "                   | Phenylpropionlsäure        | 64.6 | 66.9 | 69.0 | 71.1 | 72.4 |
| "               | "                   | Mandelsäure                | 64.6 | 67.2 | 69.6 | 71.5 | 73.4 |
| "               | "                   | Phenylglykolsäure          | 64.7 | 67.2 | 69.4 | 71.2 | 73.2 |
| "               | "                   | Succinursäure              | 63.2 | 65.6 | 68.1 | 70.2 | 71.8 |
| "               | "                   | Phtalursäure               | 61.1 | 63.8 | 66.1 | 68.0 | 69.9 |
| "               | "                   | Phtalanilsäure             | 60.7 | 63.4 | 65.9 | 67.8 | 69.8 |

## 4. Lithiumsalze.

|                 |       |       |      |                  |
|-----------------|-------|-------|------|------------------|
| Lithiumhydroxyd | 0.286 | 81.0  | 2.25 | 18° Kohlrausch 3 |
| Li, OH          | 0.333 | 88.7  | 2.15 |                  |
|                 | 0.400 | 96.8  | 2.07 |                  |
|                 | 0.500 | 105.4 | 2.02 |                  |
|                 | 0.667 | 114.6 | 1.99 |                  |
|                 | 1.00  | 125.3 | 1.96 |                  |
|                 | 2.00  | 188.8 | 1.91 |                  |
| Lithiumchlorid  | 0.063 | 6.36  | 2.88 | 18° Kohlrausch 3 |
| Li, Cl          | 0.091 | 8.28  | 2.69 |                  |
|                 | 0.100 | 10.57 | 2.51 |                  |
|                 | 0.111 | 13.42 | 2.36 |                  |
|                 | 0.125 | 16.91 | 2.27 |                  |
|                 | 0.143 | 21.43 | 2.24 |                  |

|       |       |      |
|-------|-------|------|
| 0.167 | 25.48 | 2.22 |
| 0.200 | 30.3  | 2.20 |
| 0.250 | 35.8  | 2.18 |
| 0.433 | 42.1  | 2.18 |
| 0.500 | 49.5  | 2.20 |
| 1.000 | 59.0  | 2.25 |
| 2.000 | 65.6  | 2.29 |

|                |        |      |      |                  |
|----------------|--------|------|------|------------------|
| Lithiumchlorid | 0.100  | 10.6 | —    | 18° Kohlrausch 4 |
| Li, Cl         | 0.200  | 30.3 | —    |                  |
|                | 0.333  | 42.1 | —    |                  |
|                | 1      | 59.1 | —    |                  |
|                | 2      | 66.1 | —    |                  |
|                | 10     | 77.5 | —    |                  |
|                | 20     | 81.1 | —    |                  |
|                | 33.3   | 83.4 | —    |                  |
|                | 100    | 87.5 | 2.32 |                  |
|                | 166.7  | 88.9 | —    |                  |
|                | 500    | 91.1 | —    |                  |
|                | 1000   | 92.1 | —    |                  |
|                | 1667   | 92.6 | —    |                  |
|                | 5000   | 93.8 | —    |                  |
|                | 10000  | 94.3 | —    |                  |
|                | 16667  | 94.5 | —    |                  |
|                | 50000  | 95.5 | —    |                  |
|                | 100000 | 96.5 | —    |                  |

|                |      |       |               |
|----------------|------|-------|---------------|
| Lithiumchlorid | 82   | 97.4  | 25° Ostwald 2 |
| Li, Cl         | 64   | 99.9  |               |
|                | 120  | 103.0 |               |
|                | 256  | 105.4 |               |
|                | 512  | 107.5 |               |
|                | 1024 | 108.9 |               |

|                      |      |      |               |
|----------------------|------|------|---------------|
| Lithiumchlorat       | 82   | 85.8 | 25° Ostwald 2 |
| Li, ClO <sup>3</sup> | 64   | 88.4 |               |
|                      | 128  | 90.8 |               |
|                      | 256  | 93.2 |               |
|                      | 512  | 94.2 |               |
|                      | 1024 | 95.2 |               |

|                      |      |       |               |
|----------------------|------|-------|---------------|
| Lithiumperchlorat    | 82   | 95.2  | 25° Ostwald 2 |
| Li, ClO <sup>4</sup> | 64   | 98.3  |               |
|                      | 128  | 100.9 |               |
|                      | 256  | 103.1 |               |
|                      | 512  | 105.0 |               |
|                      | 1024 | 106.1 |               |

|                                                   |        |       |               |                  |
|---------------------------------------------------|--------|-------|---------------|------------------|
| Lithiumjodid                                      | 0.400  | 54.1  | 20.2          | 18° Kohlrausch 3 |
| Li, J                                             | 0.500  | 57.1  | 20.5          |                  |
|                                                   | 0.667  | 60.5  | 20.9          |                  |
|                                                   | 1.000  | 64.8  | 21.4          |                  |
|                                                   | 2.000  | 70.0  | 21.8          |                  |
| Lithiumjodid                                      | 32     | 97.4  | 25° Ostwald 2 |                  |
| Li, J                                             | 64     | 99.8  |               |                  |
|                                                   | 128    | 103.7 |               |                  |
|                                                   | 256    | 105.1 |               |                  |
|                                                   | 512    | 106.9 |               |                  |
|                                                   | 1024   | 107.4 |               |                  |
| Lithiumsulfat                                     | 1.00   | 57.4  | 2.40          | 18° Kohlrausch 3 |
| 2Li, SO <sup>4</sup>                              | 2.00   | 77.8  | 2.37          |                  |
|                                                   | 4.00   | 90.4  | 2.36          |                  |
| Lithiumsulfat                                     | 1      | 57.4  | —             | 18° Kohlrausch 4 |
| 2Li, SO <sup>4</sup>                              | 2      | 77.2  | —             |                  |
|                                                   | 4      | 94.8  | —             |                  |
|                                                   | 20     | 127.4 | —             |                  |
|                                                   | 40     | 140.2 | —             |                  |
|                                                   | 66.7   | 148.4 | —             |                  |
|                                                   | 200    | 163.6 | —             |                  |
|                                                   | 333    | 168.8 | —             |                  |
|                                                   | 1000   | 177.0 | —             |                  |
|                                                   | 2000   | 181.2 | 2.42          |                  |
|                                                   | 3333   | 183.6 | —             |                  |
|                                                   | 10000  | 187.4 | —             |                  |
|                                                   | 20000  | 189.0 | —             |                  |
|                                                   | 33333  | 190.0 | —             |                  |
|                                                   | 100000 | 190.0 | —             |                  |
|                                                   | 200000 | 189.8 | —             |                  |
| Lithiumnitrat                                     | 32     | 91.8  | 25° Ostwald 2 |                  |
| Li, NO <sup>3</sup>                               | 64     | 94.5  |               |                  |
|                                                   | 128    | 67.7  |               |                  |
|                                                   | 256    | 100.0 |               |                  |
|                                                   | 512    | 101.5 |               |                  |
|                                                   | 1024   | 102.0 |               |                  |
| Lithiumkarbonat                                   | 500    | 156   | —             | 18° Vicentini 2  |
| 2Li, CO <sup>3</sup>                              | 667    | 158   | —             |                  |
|                                                   | 1144   | 166   | 2.37          |                  |
| Lithiumbenzolsulfonat                             | 32     | 60.5  | 25° Ostwald 2 |                  |
| Li, SO <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> | 64     | 62.8  |               |                  |
|                                                   | 128    | 65.2  |               |                  |
|                                                   | 256    | 67.3  |               |                  |
|                                                   | 512    | 68.8  |               |                  |
|                                                   | 1024   | 69.2  |               |                  |

|                                                    |      |      |               |
|----------------------------------------------------|------|------|---------------|
| Lithium-m-nitrobenzol-                             | 32   | 58.8 | 25° Ostwald 2 |
| sulfonat                                           | 64   | 61.2 |               |
| Li, $\text{SO}^3\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO})^2$ | 128  | 63.3 |               |
|                                                    | 256  | 64.9 |               |
|                                                    | 512  | 66.0 |               |
|                                                    | 1024 | 66.5 |               |

|                                          |      |      |               |
|------------------------------------------|------|------|---------------|
| Lithiumnaphtalinsulfonat                 | 32   | 56.9 | 25° Ostwald 2 |
| Li, $\text{SO}^3\text{C}^{10}\text{H}^7$ | 64   | 60.0 |               |
|                                          | 128  | 61.9 |               |
|                                          | 256  | 64.1 |               |
|                                          | 512  | 65.8 |               |
|                                          | 1024 | 66.0 |               |

## 5. Ammoniumsalze.

|                    |        |          |                  |
|--------------------|--------|----------|------------------|
| Ammoniak           | 0.100  | 0.05 —   | 18° Kohlrausch 4 |
| $\text{NH}^4$ , OH | 0.200  | 0.24 —   |                  |
|                    | 0.333  | 0.33 —   |                  |
|                    | 1      | 0.84 —   |                  |
|                    | 2      | 1.2 —    |                  |
|                    | 10     | 3.1 —    |                  |
|                    | 20     | 4.3 —    |                  |
|                    | 33.3   | 5.0 —    |                  |
|                    | 100    | 9.2 —    |                  |
|                    | 166.7  | 11.6 —   |                  |
|                    | 500    | 19.0 —   |                  |
|                    | 1000   | 26.0 —   |                  |
|                    | 1667   | 33.0 —   |                  |
|                    | 5000   | 50.0 —   |                  |
|                    | 10000  | 61.0 —   |                  |
|                    | 16667  | 69.0 —   |                  |
|                    | 50000  | 70.0 —   |                  |
|                    | 100000 | (56.0) — |                  |

|                    |      |      |               |
|--------------------|------|------|---------------|
| Ammoniak           | 2    | 1.46 | 25° Ostwald 1 |
| $\text{NH}^4$ , OH | 4    | 2.10 |               |
|                    | 8    | 3.01 |               |
|                    | 16   | 4.27 |               |
|                    | 32   | 6.18 |               |
|                    | 64   | 8.71 |               |
|                    | 128  | 12.5 |               |
|                    | 256  | 17.8 |               |
|                    | 512  | 25.8 |               |
|                    | 1024 | 37.0 |               |

|                    |       |      |                   |
|--------------------|-------|------|-------------------|
| Ammoniumchlorid    | 0.200 | 73.8 | 1.55 Kohlrausch 3 |
| $\text{NH}^4$ , Cl | 0.222 | 77.6 | 1.58              |
|                    | 0.250 | 79.5 | 1.62              |

|                                         |        |       |                 |                  |
|-----------------------------------------|--------|-------|-----------------|------------------|
|                                         | 0.286  | 81.0  | 1.66            |                  |
|                                         | 0.333  | 82.8  | 1.72            |                  |
|                                         | 0.400  | 84.1  | 1.79            |                  |
|                                         | 0.500  | 86.0  | 1.86            |                  |
|                                         | 0.667  | 87.8  | 1.92            |                  |
|                                         | 1.000  | 90.4  | 1.98            |                  |
|                                         | 2.000  | 93.2  | 2.04            |                  |
| Ammoniumchlorid<br>NH <sup>+</sup> , Cl | 0.200  | 75.2  | —               | 18° Kohlrausch 4 |
|                                         | 0.333  | 82.5  | —               |                  |
|                                         | 1      | 90.7  | —               |                  |
|                                         | 2      | 94.8  | —               |                  |
|                                         | 10     | 108.5 | —               |                  |
|                                         | 20     | 107.8 | —               |                  |
|                                         | 33.3   | 110.1 | —               |                  |
|                                         | 100    | 114.2 | —               |                  |
|                                         | 166.7  | 115.7 | —               |                  |
|                                         | 500    | 118.0 | —               |                  |
|                                         | 1000   | 119.0 | 2.26            |                  |
|                                         | 1667   | 119.7 | —               |                  |
|                                         | 5000   | 120.4 | —               |                  |
|                                         | 10000  | 120.9 | —               |                  |
|                                         | 16667  | 121.5 | —               |                  |
|                                         | 50000  | 120.9 | —               |                  |
|                                         | 100000 | 120.5 | —               |                  |
| Ammoniumchlorid<br>NH <sup>+</sup> , Cl | 28.6   | 102   | 18° Vicentini 1 |                  |
|                                         | 55.7   | 105   |                 |                  |
|                                         | 98.3   | 108.5 |                 |                  |
|                                         | 170    | 112   |                 |                  |
|                                         | 351    | 116   |                 |                  |
|                                         | 646    | 119.6 |                 |                  |
|                                         | 900    | 125.6 |                 |                  |
| Ammoniumchlorid<br>NH <sup>+</sup> , Cl | 29.2   | 103   | 2.21            | 18° Vicentini 2  |
|                                         | 56.8   | 106   | 2.21            |                  |
|                                         | 101    | 109   | 2.24            |                  |
|                                         | 173    | 112   | 2.24            |                  |
|                                         | 355    | 115   | 2.26            |                  |
|                                         | 658    | 120   | 2.33            |                  |
| Ammoniumjodid<br>NH <sup>+</sup> , J    | 0.200  | 78.5  | 1.53            | 18° Kohlrausch 3 |
|                                         | 0.250  | 83.7  | 1.64            |                  |
|                                         | 0.333  | 88.2  | 1.76            |                  |
|                                         | 0.500  | 93.1  | 1.88            |                  |
|                                         | 1.000  | 97.3  | 1.99            |                  |
|                                         | 2.000  | 99.8  | 2.05            |                  |

|                             |       |       |      |                  |
|-----------------------------|-------|-------|------|------------------|
| Ammoniumsulfat              | 0.333 | 74.4  | 1.93 | 18° Kohlrausch 3 |
| $2\text{NH}^4, \text{SO}^4$ | 0.400 | 83.5  | 1.92 |                  |
|                             | 0.500 | 92.8  | 1.93 |                  |
|                             | 0.667 | 102.3 | 1.95 |                  |
|                             | 1.00  | 113.0 | 2.01 |                  |
|                             | 2.00  | 123.6 | 2.12 |                  |
|                             | 4.00  | 140.4 | 2.21 |                  |

|                            |       |      |      |                  |
|----------------------------|-------|------|------|------------------|
| Ammoniumnitrat             | 0.125 | 42.7 | 1.57 | 18° Kohlrausch 3 |
| $\text{NH}^4, \text{NO}^3$ | 0.143 | 47.9 | 1.58 |                  |
|                            | 0.167 | 53.2 | 1.61 |                  |
|                            | 0.200 | 58.6 | 1.65 |                  |
|                            | 0.250 | 64.0 | 1.70 |                  |
|                            | 0.333 | 69.4 | 1.78 |                  |
|                            | 0.500 | 75.4 | 1.87 |                  |
|                            | 1.000 | 83.1 | 1.99 |                  |
|                            | 2.000 | 88.4 | 2.06 |                  |

|                               |      |       |              |
|-------------------------------|------|-------|--------------|
| Ammoniumplatinchlorid         | 128  | 230.2 | 25° Walden 2 |
| $2\text{NH}^4, \text{PtCl}^6$ | 256  | 240.0 |              |
|                               | 512  | 248.2 |              |
|                               | 1024 | 254.2 |              |
|                               | 2048 | 258.6 |              |

## 6. Calciumsalze.

|                           |     |     |               |
|---------------------------|-----|-----|---------------|
| Calciumhydroxyd           | 64  | 381 | 25° Ostwald 1 |
| $\text{Ca}, 2(\text{OH})$ | 128 | 440 |               |
|                           | 256 | 419 |               |
|                           | 512 | 427 |               |

|                         |       |       |      |                  |
|-------------------------|-------|-------|------|------------------|
| Calciumchlorid          | 0.222 | 26.1  | 2.44 | 18° Kohlrausch 2 |
| $\text{Ca}, 2\text{Cl}$ | 0.250 | 34.3  | 2.31 |                  |
|                         | 0.286 | 44.0  | 2.18 |                  |
|                         | 0.333 | 54.8  | 2.06 |                  |
|                         | 0.400 | 66.6  | 2.02 |                  |
|                         | 0.500 | 79.2  | 2.01 |                  |
|                         | 0.667 | 92.6  | 2.03 |                  |
|                         | 1.000 | 108.3 | 2.07 |                  |
|                         | 2.000 | 126.6 | 2.13 |                  |
|                         | 4.000 | 139.2 | 2.18 |                  |

|                         |      |     |      |                 |
|-------------------------|------|-----|------|-----------------|
| Calciumchlorid          | 741  | 186 | —    | 18° Visentini 2 |
| $\text{Ca}, 2\text{Cl}$ | 1250 | 194 | 2.37 |                 |
|                         | 2020 | 198 | 2.46 |                 |

|                           |       |       |      |                  |
|---------------------------|-------|-------|------|------------------|
| Calciumnitrat             | 0.200 | 7.10  | 3.63 | 18° Kohlrausch 3 |
| $\text{Ca}, 2\text{NO}^3$ | 0.222 | 10.24 | 3.31 |                  |
|                           | 0.250 | 14.60 | 3.02 |                  |
|                           | 0.286 | 20.46 | 2.75 |                  |

|       |       |      |
|-------|-------|------|
| 0.333 | 28.17 | 2.50 |
| 0.400 | 37.8  | 2.30 |
| 0.500 | 49.2  | 2.20 |
| 0.667 | 68.0  | 2.17 |
| 1.000 | 81.8  | 2.17 |
| 2.000 | 108.2 | 2.19 |
| 4.000 | 125.6 | 2.19 |

## 7. Strontiumsalze.

|                                          |       |       |               |                |   |
|------------------------------------------|-------|-------|---------------|----------------|---|
| Strontiumhydroxyd<br>Sr, 2 (OH)          | 32    | 380   | 25° Ostwald   | 1              |   |
|                                          | 64    | 393   |               |                |   |
|                                          | 128   | 405   |               |                |   |
|                                          | 256   | 418   |               |                |   |
|                                          | 512   | 423   |               |                |   |
|                                          | 1024  | 424   |               |                |   |
| Strontiumchlorid<br>Sr, 2 Cl             | 0.571 | 85.6  | —             | 18° Kohlrausch | 3 |
|                                          | 0.667 | 92.5  | —             |                |   |
|                                          | 0.800 | 100.0 | —             |                |   |
|                                          | 1.000 | 108.2 | 2.04          |                |   |
|                                          | 1.333 | 117.6 | 2.08          |                |   |
|                                          | 2.000 | 128.0 | 2.12          |                |   |
|                                          | 4.000 | 141.2 | 2.17          |                |   |
| Strontiumchlorid<br>Sr, 2 Cl             | 696   | 176   | 2.37          | 18° Vicentini  | 2 |
|                                          | 1429  | 200   | 2.40          |                |   |
|                                          | 2300  | 208   | —             |                |   |
|                                          | 3125  | 214   | 2.44          |                |   |
| Strontiumnitrat<br>Sr, 2 NO <sup>3</sup> | 563   | 184   | 18° Vicentini | 2              |   |
|                                          | 1316  | 190   |               |                |   |
|                                          | 1961  | 198   |               |                |   |
|                                          | 2300  | 196   |               |                |   |

## 8. Baryumsalze.

|                              |       |       |               |              |
|------------------------------|-------|-------|---------------|--------------|
| Baryumhydroxyd<br>Ba, 2 (OH) | 8     | 349   | 25° Ostwald 1 |              |
|                              | 16    | 368   |               |              |
|                              | 32    | 385   |               |              |
|                              | 64    | 402   |               |              |
|                              | 128   | 420   |               |              |
|                              | 256   | 432   |               |              |
|                              | 512   | 437   |               |              |
|                              | 1024  | 440   |               |              |
| Baryumchlorid<br>Ba, 2 Cl    | 0.667 | 97.5  | 1.93          | Kohlrausch 3 |
|                              | 0.800 | 104.9 | 1.96          |              |
|                              | 1.000 | 112.8 | 1.99          |              |
|                              | 1.333 | 121.2 | 2.02          |              |
|                              | 2.000 | 131.6 | 2.07          |              |
|                              | 4.000 | 144.8 | 2.14          |              |



|                                   |        |       |               |                |             |
|-----------------------------------|--------|-------|---------------|----------------|-------------|
| Baryumchlorid                     | 0.667  | 97.4  | —             | 18° Kohlrausch | 4           |
| Ba, 2Cl                           | 2      | 131.6 | —             |                |             |
|                                   | 4      | 145.0 | —             |                |             |
|                                   | 20     | 172.2 | —             |                |             |
|                                   | 40     | 180.8 | —             |                |             |
|                                   | 66.7   | 187.8 | —             |                |             |
|                                   | 200    | 201.2 | —             |                |             |
|                                   | 333    | 206.2 | 2.34          |                |             |
|                                   | 1000   | 214.8 | —             |                |             |
|                                   | 2000   | 218.4 | —             |                |             |
|                                   | 3333   | 220.4 | —             |                |             |
|                                   | 10000  | 223.6 | —             |                |             |
|                                   | 20000  | 225.2 | —             |                |             |
|                                   | 33333  | 226.6 | —             |                |             |
|                                   | 100000 | 228.8 | —             |                |             |
|                                   | 200000 | 228.4 | —             |                |             |
|                                   |        | 18.0° | 50.3°         | 82.0°          | 99.4°       |
| Baryumchlorid                     | 2      | 131   | 222           | 308            | — Krannhals |
| Ba, 2Cl                           | 4      | 144   | 246           | 346            | 388         |
|                                   | 8      | 154   | 288           | 376            | 448         |
|                                   | 16     | 163   | 304           | 400            | 490         |
|                                   | 32     | 170   | 323           | 426            | 534         |
|                                   | 64     | 183   | 340           | 450            | 562         |
|                                   | 128    | 192   | 356           | —              | 582         |
|                                   | 256    | 202   | 370           | —              | —           |
|                                   | 512    | 212   | 396           | —              | —           |
|                                   | 2000   | 224   | —             | —              | —           |
| Baryumnitrat Ba, 2NO <sup>3</sup> | 4.00   | 105.6 | 2.41          | 18° Kohlrausch | 3           |
| Baryumnitrat                      | 4      | 106.2 | —             | 18° Kohlrausch | 4           |
| Ba, 2NO <sup>3</sup>              | 20     | 151.0 | —             |                |             |
|                                   | 40     | 165.6 | —             |                |             |
|                                   | 66.7   | 174.0 | —             |                |             |
|                                   | 200    | 190.2 | —             |                |             |
|                                   | 333    | 196.4 | —             |                |             |
|                                   | 1000   | 206.6 | —             |                |             |
|                                   | 2000   | 210.8 | 2.24          |                |             |
|                                   | 3333   | 213.2 | —             |                |             |
|                                   | 10000  | 216.8 | —             |                |             |
|                                   | 20000  | 219.2 | —             |                |             |
|                                   | 33333  | 220.0 | —             |                |             |
|                                   | 100000 | 222.8 | —             |                |             |
|                                   | 200000 | 222.8 | —             |                |             |
| Baryumnitrat                      | 1047   | 196   | 18° Vicentini | 2              |             |
| Ba, 2NO <sup>3</sup>              | 1905   | 200   |               |                |             |
|                                   | 3920   | 202   |               |                |             |

|                                                  |      |       |       |        |           |
|--------------------------------------------------|------|-------|-------|--------|-----------|
|                                                  |      | 18.0° | 50.3° | 99.4°  |           |
| Baryumnitrat                                     | 8    | 125.2 | 226.0 | 380.0  | Krannhals |
| Ba, 2NO <sup>3</sup>                             | 16   | 140.8 | 254.2 | 431.0  |           |
|                                                  | 32   | 155.0 | 279.2 | 471.6  |           |
|                                                  | 64   | 168.4 | 312.4 | 515.0  |           |
|                                                  | 128  | 181.0 | 325.6 | 541.4  |           |
|                                                  | 256  | 191.0 | 340.0 | —      |           |
|                                                  | 512  | 199.6 | 361.4 | —      |           |
|                                                  | 2000 | 210.0 | 384.0 | 648.0  |           |
| Baryumhyposulfat                                 | 64   | 170.6 | 25°   | Walden | 1         |
| Ba, S <sup>2</sup> O <sup>4</sup>                | 128  | 193.6 |       |        |           |
|                                                  | 256  | 213.6 |       |        |           |
|                                                  | 512  | 232.0 |       |        |           |
|                                                  | 1024 | 247.6 |       |        |           |
|                                                  | 2048 | 271.0 |       |        |           |
| Baryumhypophosphit                               | 64   | 157.4 | 25°   | Walden | 1         |
| Ba, H <sup>4</sup> P <sup>3</sup> O <sup>4</sup> | 128  | 168.2 |       |        |           |
|                                                  | 256  | 176.4 |       |        |           |
|                                                  | 512  | 183.6 |       |        |           |
|                                                  | 1024 | 189.2 |       |        |           |
|                                                  | 2048 | 194.6 |       |        |           |

## 9. Magnesiumsalze.

|                  |       |       |      |           |            |   |
|------------------|-------|-------|------|-----------|------------|---|
| Magnesiumchlorid | 0.200 | 12.32 | 3.40 | 18°       | Kohlrausch | 3 |
| Mg, 2Cl          | 0.222 | 18.15 | 3.06 |           |            |   |
|                  | 0.250 | 25.02 | 2.82 |           |            |   |
|                  | 0.286 | 33.06 | 2.64 |           |            |   |
|                  | 0.333 | 42.1  | 2.49 |           |            |   |
|                  | 0.400 | 52.4  | 2.38 |           |            |   |
|                  | 0.500 | 64.8  | 2.29 |           |            |   |
|                  | 0.667 | 79.5  | 2.24 |           |            |   |
|                  | 1.000 | 97.4  | 2.21 |           |            |   |
|                  | 2.000 | 118.6 | 2.23 |           |            |   |
|                  | 4.000 | 132.0 | 2.26 |           |            |   |
| Magnesiumchlorid | 0.200 | 12.4  | —    | 18°       | Kohlrausch | 4 |
| Mg, 2Cl          | 0.400 | 52.4  | —    |           |            |   |
|                  | 0.667 | 80.0  | —    |           |            |   |
|                  | 2     | 118.6 | —    |           |            |   |
|                  | 4     | 133.0 | —    |           |            |   |
|                  | 20    | 158.8 | —    |           |            |   |
|                  | 40    | 168.2 | —    |           |            |   |
|                  | 66.7  | 175.6 | —    |           |            |   |
|                  | 200   | 190.0 | —    |           |            |   |
| Magnesiumchlorid | 621   | 180   | 18°  | Vicentini | 2          |   |
| Mg, 2Cl          | 1100  | 182   |      |           |            |   |
|                  | 1300  | 184   |      |           |            |   |

|                                        |        |       |                       |
|----------------------------------------|--------|-------|-----------------------|
| Magnesiumchlorid<br>Mg, 2Cl            | 64     | 202.4 | 25° Walden 1          |
|                                        | 128    | 212.4 |                       |
|                                        | 256    | 220.8 |                       |
|                                        | 512    | 227.4 |                       |
|                                        | 1024   | 233.0 |                       |
|                                        | 2048   | 238.4 |                       |
| Magnesiumbromid<br>Mg, 2 Br            | 64     | 204.4 | 25° Walden 1          |
|                                        | 128    | 214.6 |                       |
|                                        | 256    | 223.0 |                       |
|                                        | 512    | 229.6 |                       |
|                                        | 1024   | 235.2 |                       |
|                                        | 2048   | 240.4 |                       |
| Magnesiumjodat<br>Mg, 2JO <sup>3</sup> | 64     | 184.0 | 25° Walden 2          |
|                                        | 128    | 144.0 |                       |
|                                        | 256    | 152.8 |                       |
|                                        | 512    | 160.2 |                       |
|                                        | 1024   | 167.2 |                       |
|                                        | 2048   | 173.0 |                       |
| Magnesiumsulfat<br>Mg, SO <sup>4</sup> | 0.333  | 11.4  | 3.04 18° Kohlrausch 3 |
|                                        | 0.400  | 16.4  |                       |
|                                        | 0.500  | 22.6  |                       |
|                                        | 0.667  | 30.2  |                       |
|                                        | 1.00   | 40.3  |                       |
|                                        | 2.00   | 56.4  |                       |
|                                        | 4.00   | 64.0  |                       |
| Magnesiumsulfat<br>Mg, SO <sup>4</sup> | 0.400  | 16.4  | — 18° Kohlrausch 4    |
|                                        | 0.667  | 30.2  |                       |
|                                        | 2      | 54.0  |                       |
|                                        | 4      | 66.0  |                       |
|                                        | 20     | 94.8  |                       |
|                                        | 40     | 106.4 |                       |
|                                        | 66.7   | 117.4 |                       |
|                                        | 200    | 143.0 |                       |
|                                        | 333    | 154.6 |                       |
|                                        | 1000   | 176.2 |                       |
|                                        | 2000   | 187.0 |                       |
|                                        | 3333   | 193.4 |                       |
|                                        | 10000  | 203.0 |                       |
|                                        | 20000  | 206.4 |                       |
|                                        | 33333  | 207.2 |                       |
|                                        | 100000 | 210.4 |                       |
|                                        | 200000 | 211.2 |                       |
| Magnesiumsulfat<br>Mg, SO <sup>4</sup> | 64     | 186.6 | 25° Walden 1          |
|                                        | 128    | 155.2 |                       |
|                                        | 256    | 173.2 |                       |

|                                   |       |       |       |                       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------|
|                                   | 512   | 190.4 |       |                       |
|                                   | 1024  | 206.0 |       |                       |
|                                   | 2048  | 218.6 |       |                       |
|                                   |       | 18.0° | 50.3° | 82.0° 99.4°           |
| Magnesiumsulfat                   | 2     | 54.0  | 93.4  | 120.4 136.4 Krannhals |
| Mg, SO <sup>4</sup>               | 4     | 66.2  | 114.0 | 145.0 166.4           |
|                                   | 8     | 76.8  | 132.0 | 168.0 193.4           |
|                                   | 16    | 88.0  | 152.4 | 197.6 223.6           |
|                                   | 32    | 101.2 | 175.0 | 226.0 260.2           |
|                                   | 64    | 116.0 | 202.8 | 270.0 300.4           |
|                                   | 128   | 130.0 | 232.4 | 306.0 356.4           |
|                                   | 256   | 148.0 | 269.4 | 352.6 —               |
|                                   | 512   | 166.0 | 304.0 | 410.0 —               |
|                                   | 2000  | 188.0 | 360.0 | 500.0 580.0           |
| Magnesiumthiosulfat               | 64    | 176.0 | 25°   | Walden 1              |
| Mg, S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | 128   | 196.6 |       |                       |
|                                   | 256   | 213.0 |       |                       |
|                                   | 512   | 227.6 |       |                       |
|                                   | 1024  | 241.0 |       |                       |
|                                   | 2048  | 253.0 |       |                       |
| Magnesiumselenat                  | 64    | 136.2 | 25°   | Walden 1              |
| Mg, SeO <sup>4</sup>              | 128   | 153.4 |       |                       |
|                                   | 256   | 170.4 |       |                       |
|                                   | 512   | 185.0 |       |                       |
|                                   | 1024  | 198.0 |       |                       |
|                                   | 2048  | 210.8 |       |                       |
| Magnesiumnitrat                   | 0.667 | 73.1  | 2.07  | 18° Kohlrausch 3      |
| Mg, 2NO <sup>3</sup>              | 1.00  | 89.0  | 2.11  |                       |
|                                   | 2.00  | 109.2 | 2.15  |                       |
|                                   | 4.00  | 123.6 | 2.18  |                       |
| Magnesiumnitrat                   | 64    | 195.6 | 25°   | Walden 1              |
| Mg, 2NO <sup>3</sup>              | 128   | 207.6 |       |                       |
|                                   | 256   | 216.4 |       |                       |
|                                   | 512   | 223.6 |       |                       |
|                                   | 1024  | 229.8 |       |                       |
|                                   | 2048  | 235.0 |       |                       |
| Magnesiumferrocyanid              | 128   | 360.8 | 25°   | Walden 1              |
| 2Mg, Fe(CN) <sup>6</sup>          | 256   | 400.0 |       |                       |
|                                   | 512   | 435.2 |       |                       |
|                                   | 1024  | 476.4 |       |                       |
|                                   | 2048  | 523.6 |       |                       |
|                                   | 4096  | 576.8 |       |                       |

|                                                                            |      |       |              |
|----------------------------------------------------------------------------|------|-------|--------------|
| Magnesiumchromat<br>Mg, CrO <sup>4</sup>                                   | 64   | 150.8 | 25° Walden 1 |
|                                                                            | 128  | 169.4 |              |
|                                                                            | 256  | 185.0 |              |
|                                                                            | 512  | 200.6 |              |
|                                                                            | 1024 | 213.8 |              |
|                                                                            | 2048 | 222.6 |              |
| Magnesiumplatincyantür<br>Mg, Pt(CN) <sup>4</sup>                          | 64   | 224.4 | 25° Walden 1 |
|                                                                            | 128  | 241.8 |              |
|                                                                            | 256  | 258.2 |              |
|                                                                            | 512  | 272.6 |              |
|                                                                            | 1024 | 285.0 |              |
|                                                                            | 2048 | 296.4 |              |
| Magnesiumformiat<br>Mg, 2 CO <sup>2</sup> H                                | 64   | 160.0 | 25° Walden 1 |
|                                                                            | 128  | 170.2 |              |
|                                                                            | 256  | 178.8 |              |
|                                                                            | 512  | 185.4 |              |
|                                                                            | 1024 | 189.4 |              |
|                                                                            | 2048 | 194.4 |              |
| Magnesiumacetat<br>Mg, 2 C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> H <sup>3</sup>      | 64   | 133.8 | 25° Walden 1 |
|                                                                            | 128  | 144.2 |              |
|                                                                            | 256  | 152.4 |              |
|                                                                            | 512  | 159.0 |              |
|                                                                            | 1024 | 163.8 |              |
|                                                                            | 2048 | 168.4 |              |
| Magnesiumpropionat<br>Mg, 2 C <sup>3</sup> O <sup>2</sup> H <sup>5</sup>   | 64   | 127.2 | 25° Walden 1 |
|                                                                            | 128  | 137.0 |              |
|                                                                            | 256  | 145.2 |              |
|                                                                            | 512  | 151.6 |              |
|                                                                            | 1024 | 157.4 |              |
|                                                                            | 2048 | 162.2 |              |
| Magnesiumbutyrat<br>Mg, 2 C <sup>4</sup> O <sup>2</sup> H <sup>7</sup>     | 64   | 122.8 | 25° Walden 1 |
|                                                                            | 128  | 132.4 |              |
|                                                                            | 256  | 140.8 |              |
|                                                                            | 512  | 146.6 |              |
|                                                                            | 1024 | 152.2 |              |
|                                                                            | 2048 | 157.2 |              |
| Magnesiumisobutytrat<br>Mg, 2 C <sup>4</sup> O <sup>2</sup> H <sup>7</sup> | 64   | 122.4 | 25° Walden 1 |
|                                                                            | 128  | 132.0 |              |
|                                                                            | 256  | 140.0 |              |
|                                                                            | 512  | 146.0 |              |
|                                                                            | 1024 | 151.2 |              |
|                                                                            | 2048 | 155.6 |              |

|                                                         |      |       |              |
|---------------------------------------------------------|------|-------|--------------|
| <b>Magnesiumvalerat</b>                                 | 64   | 120.2 | 25° Walden 1 |
| <b>Mg, 2C<sup>o</sup>O<sup>o</sup>H<sup>o</sup></b>     | 128  | 129.6 |              |
|                                                         | 256  | 187.6 |              |
|                                                         | 512  | 144.0 |              |
|                                                         | 1024 | 149.4 |              |
|                                                         | 2048 | 154.0 |              |
| <b>Magnesiumkakodylat</b>                               | 64   | 111.0 | 25° Walden 1 |
| <b>Mg, 2AsO<sup>o</sup>(CH<sup>o</sup>)<sup>o</sup></b> | 128  | 122.0 |              |
|                                                         | 256  | 181.6 |              |
|                                                         | 512  | 139.2 |              |
|                                                         | 1024 | 145.2 |              |
|                                                         | 2048 | 151.2 |              |
| <b>Magnesiummalonat</b>                                 | 64   | 70.0  | 25° Walden 1 |
| <b>Mg, C<sup>o</sup>H<sup>o</sup>O<sup>o</sup></b>      | 128  | 86.2  |              |
|                                                         | 256  | 106.0 |              |
|                                                         | 512  | 127.6 |              |
|                                                         | 1024 | 150.0 |              |
|                                                         | 2048 | 170.4 |              |
| <b>Magnesiumsuccinat</b>                                | 64   | 118.8 | 25° Walden 1 |
| <b>Mg, C<sup>o</sup>H<sup>o</sup>O<sup>o</sup></b>      | 128  | 135.2 |              |
|                                                         | 256  | 150.8 |              |
|                                                         | 512  | 164.4 |              |
|                                                         | 1024 | 176.4 |              |
|                                                         | 2048 | 185.2 |              |
| <b>Magnesiummalat</b>                                   | 64   | 90.0  | 25° Walden 1 |
| <b>Mg, C<sup>o</sup>H<sup>o</sup>O<sup>o</sup></b>      | 128  | 107.8 |              |
|                                                         | 256  | 126.6 |              |
|                                                         | 512  | 145.2 |              |
|                                                         | 1024 | 161.4 |              |
|                                                         | 2048 | 176.4 |              |
| <b>Magnesiumtartrat</b>                                 | 64   | 102.4 | 25° Walden 1 |
| <b>Mg, C<sup>o</sup>H<sup>o</sup>O<sup>o</sup></b>      | 128  | 120.0 |              |
|                                                         | 256  | 138.4 |              |
|                                                         | 512  | 154.6 |              |
|                                                         | 1024 | 168.6 |              |
|                                                         | 2048 | 179.4 |              |
| <b>Magnesiumfumarat</b>                                 | 64   | 134.8 | 25° Walden 1 |
| <b>Mg, C<sup>o</sup>H<sup>o</sup>O<sup>o</sup></b>      | 128  | 150.6 |              |
|                                                         | 256  | 164.6 |              |
|                                                         | 512  | 178.4 |              |
|                                                         | 1024 | 190.0 |              |
|                                                         | 2048 | 200.2 |              |

|                                                                                      |      |       |              |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|--------------|
| Magnesiummaleinat<br>Mg, C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>                | 64   | 107.0 | 25° Walden 1 |
|                                                                                      | 128  | 124.4 |              |
|                                                                                      | 256  | 142.4 |              |
|                                                                                      | 512  | 159.4 |              |
|                                                                                      | 1024 | 178.6 |              |
|                                                                                      | 2048 | 184.4 |              |
| Magnesiummesakonit<br>Mg, C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>               | 64   | 137.0 | 25° Walden 1 |
|                                                                                      | 128  | 141.8 |              |
|                                                                                      | 256  | 155.0 |              |
|                                                                                      | 512  | 167.0 |              |
|                                                                                      | 1024 | 178.6 |              |
|                                                                                      | 2048 | 187.4 |              |
| Magnesiumitakonit<br>Mg, C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>                | 64   | 111.6 | 25° Walden 1 |
|                                                                                      | 128  | 129.8 |              |
|                                                                                      | 256  | 175.8 |              |
|                                                                                      | 512  | 160.6 |              |
|                                                                                      | 1024 | 173.4 |              |
|                                                                                      | 2048 | 184.6 |              |
| Magnesiumcitronat<br>3 Mg, 2 C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O <sup>7</sup>            | 192  | 120.0 | 25° Walden 1 |
|                                                                                      | 384  | 131.4 |              |
|                                                                                      | 768  | 141.6 |              |
|                                                                                      | 1536 | 154.2 |              |
|                                                                                      | 3072 | 169.2 |              |
|                                                                                      | 6144 | 191.4 |              |
| Magnesiumakonit<br>3 Mg, 2 C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O <sup>8</sup>              | 192  | 228.0 | 25° Walden 1 |
|                                                                                      | 384  | 255.6 |              |
|                                                                                      | 764  | 283.8 |              |
|                                                                                      | 1536 | 311.4 |              |
|                                                                                      | 3072 | 340.2 |              |
|                                                                                      | 6144 | 369.0 |              |
| Magnesiumpikrat<br>Mg, 2 C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N <sup>3</sup> O <sup>7</sup> | 64   | 124.8 | 25° Walden 1 |
|                                                                                      | 128  | 134.0 |              |
|                                                                                      | 256  | 140.8 |              |
|                                                                                      | 512  | 147.0 |              |
|                                                                                      | 1024 | 152.6 |              |
|                                                                                      | 2048 | 157.2 |              |
| Magnesiumbenzolsulfonat<br>Mg, 2 SO <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>       | 64   | 133.0 | 25° Walden 1 |
|                                                                                      | 128  | 141.4 |              |
|                                                                                      | 256  | 148.0 |              |
|                                                                                      | 512  | 153.8 |              |
|                                                                                      | 1024 | 158.6 |              |
|                                                                                      | 2048 | 163.0 |              |

|                                                   |      |       |            |   |
|---------------------------------------------------|------|-------|------------|---|
| Magnesium- $\alpha$ -nitrophthalat                | 64   | 104.2 | 25° Walden | 1 |
| Mg, C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> NO <sup>6</sup> | 128  | 119.8 |            |   |
|                                                   | 256  | 135.6 |            |   |
|                                                   | 512  | 150.0 |            |   |
|                                                   | 1024 | 162.8 |            |   |
|                                                   | 2048 | 173.6 |            |   |

## 10. Aluminiumsalze.

|                         |      |       |               |   |
|-------------------------|------|-------|---------------|---|
| Aluminiumchlorid        | 813  | 242   | 18° Vicentini | 2 |
| Al, 3 Cl                | 1500 | 240   |               |   |
|                         | 1900 | 249   |               |   |
| Aluminiumsulfat         | 2860 | 396   | 18° Vicentini | 2 |
| 2 Al, 3 SO <sup>4</sup> | 3850 | 420   |               |   |
|                         | 9090 | 486   |               |   |
| Aluminiumsulfat         | 192  | 286.8 | 25° Walden    | 1 |
| 2 Al, 3 SO <sup>4</sup> | 384  | 340.2 |               |   |
|                         | 768  | 399.6 |               |   |
|                         | 1536 | 466.2 |               |   |
|                         | 3072 | 534.6 |               |   |
|                         | 6144 | 601.8 |               |   |

## 11. Chromsalze.

|                         |      |       |            |   |
|-------------------------|------|-------|------------|---|
| Chromisulfat            | 192  | 378.0 | 25° Walden | 1 |
| 2 Cr, 3 SO <sup>4</sup> | 384  | 439.2 |            |   |
|                         | 768  | 508.8 |            |   |
|                         | 1536 | 589.2 |            |   |
|                         | 3072 | 669.6 |            |   |
|                         | 6144 | 718.8 |            |   |

## 12. Eisensalze.

|                     |      |     |      |               |   |
|---------------------|------|-----|------|---------------|---|
| Eisenchlorür        | 526  | 136 | —    | 18° Vicentini | 2 |
| Fe, 2 Cl            | 800  | 140 | —    |               |   |
|                     | 1980 | 142 | 2.80 |               |   |
| Ferrosulfat         | 629  | 134 | —    | 18° Vicentini | 2 |
| Fe, SO <sup>4</sup> | 1270 | 146 | 2.70 |               |   |
|                     | 1560 | 152 | 2.96 |               |   |
|                     | 2380 | 156 | 2.96 |               |   |

## 13. Kobaltsalze.

|                     |      |     |               |   |
|---------------------|------|-----|---------------|---|
| Kobaltsulfat        | 755  | 140 | 18° Vicentini | 2 |
| Co, SO <sup>4</sup> | 1480 | 156 |               |   |
|                     | 2180 | 162 |               |   |

## 14. Nickelsalze.

|               |      |     |      |               |   |
|---------------|------|-----|------|---------------|---|
| Nickelchlorid | 690  | 146 | 2.45 | 18° Vicentini | 2 |
| Ni, 2 Cl      | 1080 | 148 | —    |               |   |
|               | 1340 | 146 | 2.40 |               |   |
|               | 1640 | 146 | 2.45 |               |   |



|                     |      |     |                 |
|---------------------|------|-----|-----------------|
| Nickelsulfat        | 1110 | 136 | 18° Vicentini 1 |
| Ni, SO <sup>4</sup> | 2020 | 144 |                 |
|                     | 2700 | 146 |                 |

## 15. Zinksalze.

|             |        |       |      |                  |
|-------------|--------|-------|------|------------------|
| Zinkchlorid | 0.200  | 12.0  | —    | 18° Kohlrausch 4 |
| Zn, 2Cl     | 0.400  | 36.0  | —    |                  |
|             | 0.667  | 56.0  | —    |                  |
|             | 2      | 102.8 | —    |                  |
|             | 4      | 120.2 | —    |                  |
|             | 20     | 153.6 | —    |                  |
|             | 40     | 163.4 | —    |                  |
|             | 66.7   | 170.2 | —    |                  |
|             | 200    | 183.0 | —    |                  |
|             | 333    | 187.8 | —    |                  |
|             | 1000   | 195.8 | —    |                  |
|             | 2000   | 198.8 | 2.39 |                  |
|             | 3333   | 200.8 | —    |                  |
|             | 10000  | 204.0 | —    |                  |
|             | 20000  | 205.8 | —    |                  |
|             | 33333  | 206.2 | —    |                  |
|             | 100000 | 207.0 | —    |                  |
|             | 200000 | 207.2 | —    |                  |

|             |      |     |      |                 |
|-------------|------|-----|------|-----------------|
| Zinkchlorid | 588  | 174 | 2.45 | 18° Vicentini 2 |
| Zn, 2Cl     | 1156 | 182 | 2.46 |                 |

|                     |       |      |      |                  |
|---------------------|-------|------|------|------------------|
| Zinksulfat          | 0.286 | 8.6  | 3.36 | 18° Kohlrausch 3 |
| Zn, SO <sup>4</sup> | 0.333 | 12.0 | 3.08 |                  |
|                     | 0.400 | 16.5 | 2.77 |                  |
|                     | 0.500 | 22.5 | 2.58 |                  |
|                     | 0.667 | 29.2 | 2.41 |                  |
|                     | 1.00  | 37.3 | 2.28 |                  |
|                     | 2.00  | 48.8 | 2.24 |                  |
|                     | 4.00  | 58.0 | 2.26 |                  |

|                     |       |       |      |                  |
|---------------------|-------|-------|------|------------------|
| Zinksulfat          | 0.400 | 16.4  | —    | 18° Kohlrausch 4 |
| Zn, SO <sup>4</sup> | 0.667 | 29.2  | —    |                  |
|                     | 2     | 49.8  | —    |                  |
|                     | 4     | 60.4  | —    |                  |
|                     | 20    | 86.2  | —    |                  |
|                     | 40    | 100.0 | —    |                  |
|                     | 66.7  | 111.2 | —    |                  |
|                     | 200   | 137.0 | —    |                  |
|                     | 333   | 148.8 | —    |                  |
|                     | 1000  | 172.2 | —    |                  |
|                     | 2000  | 183.8 | 2.34 |                  |
|                     | 3333  | 190.6 | —    |                  |

|                     |        |       |                 |
|---------------------|--------|-------|-----------------|
|                     | 10000  | 200.2 | —               |
|                     | 20000  | 204.6 | —               |
|                     | 33333  | 206.4 | —               |
|                     | 100000 | 209.4 | —               |
|                     | 200000 | 212.0 | —               |
| Zinksulfat          | 597    | 75.8  | 18° Vicentini 1 |
| Zn, SO <sup>4</sup> | 1545   | 84.5  |                 |
|                     | 2661   | 90.9  |                 |
|                     | 3968   | 95.0  |                 |
| Zinksulfat          | 597    | 152   | 18° Vicentini 2 |
| Zn, SO <sup>4</sup> | 1550   | 170   |                 |
|                     | 2670   | 182   |                 |
|                     | 3510   | 190   |                 |

## 16. Kadmiumsalsze.

|                |      |       |      |                            |
|----------------|------|-------|------|----------------------------|
| Kadmiumchlorid | 2    | 41.2  | —    | 18° Grotrian und Wershofen |
| Cd, 2Cl        | 4    | 57.2  | —    |                            |
|                | 10   | 77.0  | —    |                            |
|                | 20   | 94.2  | 2.22 |                            |
|                | 40   | 116.8 | 2.24 |                            |
|                | 100  | 139.4 | 2.31 |                            |
|                | 200  | 154.6 | 2.26 |                            |
|                | 400  | 169.0 | 2.31 |                            |
|                | 1000 | 187.4 | —    |                            |
|                | 2000 | 195.8 | —    |                            |
| Kadmiumchlorid | 388  | 156   | 2.37 | 18° Vicentini 2            |
| Cd, 2Cl        | 866  | 174   | 2.36 |                            |
|                | 1667 | 184   | 2.44 |                            |
|                | 2820 | 192   | 2.41 |                            |
| Kadmiumbromid  | 2    | 38.6  | —    | Grotrian und Wershofen     |
| Cd, 2Br        | 4    | 46.8  | —    |                            |
|                | 10   | 65.4  | —    |                            |
|                | 20   | 80.8  | —    |                            |
|                | 40   | 97.2  | 2.33 |                            |
|                | 100  | 123.0 | 2.37 |                            |
|                | 200  | 141.8 | 2.38 |                            |
|                | 400  | 160.8 | 2.37 |                            |
|                | 1000 | 184.0 | 2.35 |                            |
|                | 2000 | 192.4 | —    |                            |
| Kadmiumjodid   | 2    | 28.2  | —    | 18° Grotrian und Wershofen |
| Cd, 2J         | 4    | 34.0  | —    |                            |
|                | 10   | 43.8  | —    |                            |
|                | 20   | 55.6  | —    |                            |

|                                             |      |       |       |                            |
|---------------------------------------------|------|-------|-------|----------------------------|
|                                             | 40   | 73.4  | 2.74  |                            |
|                                             | 100  | 99.6  | 2.64  |                            |
|                                             | 200  | 121.8 | 2.62  |                            |
|                                             | 400  | 143.4 | 2.60  |                            |
|                                             | 1000 | 171.8 | —     |                            |
|                                             | 2000 | 183.2 | —     |                            |
| Kaliumkadmiumjodid<br>2 K, CdJ <sup>4</sup> | 2    | 151.6 | —     | Grotrian und Wershofen     |
|                                             | 4    | 166.0 | —     |                            |
|                                             | 10   | 188.0 | —     |                            |
|                                             | 20   | 208.0 | —     |                            |
|                                             | 40   | 228.8 | —     |                            |
|                                             | 100  | 285.4 | 2.34  |                            |
|                                             | 200  | 313.0 | 2.31  |                            |
|                                             | 400  | 344.8 | 2.30  |                            |
|                                             | 1000 | 378.0 | 2.30  |                            |
|                                             | 2000 | 401.0 | 2.26  |                            |
|                                             | 3333 | 408.0 | —     |                            |
| Kadmiumsulfat<br>Cd, SO <sup>4</sup>        | 2    | 44.2  | —     | 18° Grotrian und Wershofen |
|                                             | 4    | 54.0  | —     |                            |
|                                             | 10   | 67.2  | —     |                            |
|                                             | 20   | 79.8  | 2.09  |                            |
|                                             | 40   | 91.2  | 2.11  |                            |
|                                             | 100  | 114.0 | 2.21  |                            |
|                                             | 200  | 133.4 | 2.22  |                            |
|                                             | 400  | 150.6 | 2.30  |                            |
|                                             | 1000 | 170.4 | 2.30  |                            |
|                                             | 2000 | 179.0 | —     |                            |
| Kadmiumsulfat<br>Cd, SO <sup>4</sup>        | 1270 | 164   | 18°   | Vicentini 2                |
|                                             | 2220 | 178   |       |                            |
|                                             | 3180 | 186   |       |                            |
| Kadmiumnitrat<br>Cd, 2 NO <sup>3</sup>      | 2    | 100.8 | —     | 18° Grotrian und Wershofen |
|                                             | 4    | 118.8 | —     |                            |
|                                             | 10   | 135.0 | —     |                            |
|                                             | 20   | 146.4 | 0.226 |                            |
|                                             | 40   | 160.0 | 0.228 |                            |
|                                             | 100  | 171.8 | 0.230 |                            |
|                                             | 200  | 176.8 | 0.230 |                            |
|                                             | 400  | 186.4 | 0.233 |                            |
|                                             | 1000 | 198.2 | —     |                            |
|                                             | 2000 | 202.6 | —     |                            |

## 17. Kupfersalze.

|               |     |      |     |             |
|---------------|-----|------|-----|-------------|
| Kupferchlorid | 153 | 74.8 | 18° | Vicentini 1 |
| Cu, 2 Cl      | 188 | 86.0 |     |             |

|                       |        |       |                       |
|-----------------------|--------|-------|-----------------------|
|                       | 675    | 87.3  |                       |
|                       | 1271   | 90.5  |                       |
|                       | 2142   | 92.9  |                       |
| Kupferchlorid         | 164    | 150   | 18° Vicentini 2       |
| Cu, 2 Cl              | 339    | 172   |                       |
|                       | 667    | 174   |                       |
|                       | 1250   | 180   |                       |
|                       | 2180   | 186   |                       |
| Kupfersulfat          | 0.667  | 30.1  | 2.41 18° Kohlrausch 3 |
| Cu, SO <sup>4</sup>   | 1.00   | 37.5  | 2.28                  |
|                       | 2.00   | 48.0  | 2.18                  |
|                       | 4.00   | 56.8  | 2.16                  |
| Kupfersulfat          | 0.667  | 30.0  | — 18° Kohlrausch 4    |
| Cu, SO <sup>4</sup>   | 2      | 48.2  | —                     |
|                       | 4      | 57.6  | —                     |
|                       | 20     | 84.8  | —                     |
|                       | 40     | 95.8  | —                     |
|                       | 76.7   | 107.4 | —                     |
|                       | 200    | 135.0 | —                     |
|                       | 333    | 148.0 | —                     |
|                       | 1000   | 174.6 | —                     |
|                       | 2000   | 190.0 | 2.29                  |
|                       | 3333   | 197.4 | —                     |
|                       | 10000  | 207.8 | —                     |
|                       | 20000  | 212.4 | —                     |
|                       | 33333  | 214.8 | —                     |
|                       | 100000 | 216.8 | —                     |
|                       | 200000 | 217.2 | —                     |
| Kupfersulfat          | 311    | 69.5  | 18° Vicentini 1       |
| Cu, SO <sup>4</sup>   | 628    | 78.9  |                       |
|                       | 1018   | 84.1  |                       |
|                       | 1617   | 90.2  |                       |
|                       | 2545   | 96.7  |                       |
|                       | 3260   | 101.8 |                       |
| Kupfersulfat          | 312    | 140   | 18° Vicentini 2       |
| Cu, SO <sup>4</sup>   | 635    | 160   |                       |
|                       | 1020   | 168   |                       |
|                       | 1613   | 190   |                       |
|                       | 2560   | 194   |                       |
|                       | 3280   | 204   |                       |
| Kupfernitrat          | 1.00   | 51.2  | 18° Kohlrausch 3      |
| Cu, 2 NO <sup>3</sup> | 2.00   | 61.6  |                       |

## 18. Bleisalze.

|                      |      |     |                   |
|----------------------|------|-----|-------------------|
| Bleinitrat           | 1396 | 201 | 18° Vicentini 1   |
| Pb, 2NO <sup>3</sup> | 2615 | 210 |                   |
|                      | 4118 | 220 |                   |
| Bleinitrat           | 1333 | 202 | — 18° Vicentini 2 |
| Pb, 2NO <sup>3</sup> | 2632 | 212 | —                 |
|                      | 4084 | 220 | 2.31              |

## 19. Thalliumsalze.

|                  |     |     |               |
|------------------|-----|-----|---------------|
| Thalliumhydroxyd | 4   | 171 | 25° Ostwald 1 |
| Tl, OH           | 8   | 188 |               |
|                  | 16  | 204 |               |
|                  | 32  | 216 |               |
|                  | 64  | 223 |               |
|                  | 128 | 229 |               |
|                  | 256 | 233 |               |
|                  | 512 | 233 |               |

## Silbersalze.

|                      |       |       |                       |
|----------------------|-------|-------|-----------------------|
| Silbersulfat         | 581   | 194   | 18° Vicentini 2       |
| 2Ag, SO <sup>4</sup> | 1183  | 202   |                       |
|                      | 2500  | 210   |                       |
|                      | 4350  | 218   |                       |
| Silbernitrat         | 0.143 | 28.3  | 2.11 18° Kohlrausch 3 |
| Ag, NO <sup>3</sup>  | 0.167 | 31.5  | 2.07                  |
|                      | 0.200 | 35.1  | 2.06                  |
|                      | 0.250 | 39.4  | 2.06                  |
|                      | 0.333 | 44.8  | 2.07                  |
|                      | 0.500 | 51.8  | 2.11                  |
|                      | 1.00  | 63.2  | 2.16                  |
|                      | 2.00  | 72.6  | 2.18                  |
| Silbernitrat         | 0.200 | 35.1  | — 18° Kohlrausch 4    |
| Ag, NO <sup>3</sup>  | 0.333 | 44.8  | —                     |
|                      | 1     | 63.5  | —                     |
|                      | 2     | 72.8  | —                     |
|                      | 10    | 88.6  | —                     |
|                      | 20    | 93.6  | —                     |
|                      | 33.3  | 96.6  | —                     |
|                      | 100   | 101.7 | —                     |
|                      | 166.7 | 103.3 | —                     |
|                      | 500   | 105.7 | —                     |
|                      | 1000  | 106.8 | 2.21                  |
|                      | 1667  | 106.9 | —                     |
|                      | 5000  | 107.7 | —                     |
|                      | 10000 | 107.8 | —                     |

|                     |        |       |                   |
|---------------------|--------|-------|-------------------|
|                     | 16667  | 107.7 | —                 |
|                     | 50000  | 107.3 | —                 |
|                     | 100000 | 108.0 | —                 |
| Silbernitrat        | 413    | 98.6  | 18° Vicentini 1   |
| Ag, NO <sup>3</sup> | 1030   | 100.8 |                   |
|                     | 1847   | 102.3 |                   |
|                     | 2180   | 103.9 |                   |
| Silbernitrat        | 413    | 99    | — 18° Vicentini 2 |
| Ag, NO <sup>3</sup> | 1031   | 101   | 2.27              |
|                     | 1852   | 103   | 2.29              |
|                     | 2222   | 104   | 2.28              |

## Litteratur.

- Kohlrausch 1 Pogg. 154, 1. 1875.  
 Kohlrausch 2 Pogg. 159. 233. 1876.  
 Kohlrausch 3 Wied. 6, 1. 1879.  
 Kohlrausch 4 Wied. 26, 161. 1885.  
 Ostwald 1 J. pr. Ch. 32, 300. 1885; ib. 33, 352. 1886.  
 Ostwald 2 Ztschr. f. ph. Ch. 1, 74. 1887.  
 Vicentini 1 Atti d. R. Istit. Veneto (6) 3. 1884.  
 Vicentini 2 Atti d. R. Accad. di Torino 20. 1885.  
 Bock Wied. 30, 631. 1887.  
 Walden 1 Ztschr. f. ph. Ch. 1, 529. 1887.  
 Walden 2 Ztschr. f. ph. Ch. 2, 49. 1888.  
 Grotrian und Wershofen Wied. 18, 177. 1883 und Ztschr. f. ph. Ch. 5, 481. 1890.  
 Krannhals Ztschr. f. ph. Ch. 5, 250. 1890.  
 Barth Ztschr. f. ph. Ch. 9, 176. 1892.

## Sechstes Kapitel.

## Die Konstitution der Elektrolyte und die Eigenschaften der Ionen.

1. **Allgemeines.** Im vorigen Kapitel war die Thatsache der elektrischen Leitfähigkeit gewisser Lösungen als etwas gegebenes behandelt worden. Indessen ist schon bei Gelegenheit der historischen Übersicht (S. 531) betont worden, dass die Frage nach der Beschaffenheit, welche den Stoffen elektrische Leitfähigkeit erteilt, eine viel erörterte und für die Entwicklung der Elektrochemie sehr bedeutungsvolle gewesen ist.

Der erste, welcher eine Antwort auf diese Frage zu geben versuchte, war Faraday<sup>1)</sup>. Seine Betrachtungen sind so bemerkenswert, dass ich sie vollständig hersetze:

„Von der Zeit, in welcher die elektrochemische Zersetzung zuerst bewirkt wurde, bis zur Gegenwart ist bemerkt worden, dass diejenigen Elemente, welche nach den gewöhnlichen Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft einander am meisten entgegengesetzt und mit der grössten Anziehungskraft verbunden sind, auch diejenigen sind, welche am leichtesten an den entgegengesetzten Enden der in Zersetzung befindlichen Stoffe entwickelt werden.

„Wenn dies Ergebnis evident in dem Falle war, dass Wasser in fast allen Fällen derartiger Zersetzung als wesentlich angesehen wurde und anwesend war, so ist es nunmehr noch weit evident, da gezeigt und bewiesen worden ist, dass Wasser nicht notwendig bei diesen Erscheinungen in Betracht kommt, und dass andere Stoffe es weit in einigen der Wirkungen übertreffen, welche als dieser Substanz eigentümlich angesehen werden.

„Wasser hat bisher wegen seiner Konstitution und der Natur seiner Elemente, sowie wegen seiner häufigen Gegenwart in Fällen elektrolytischer Zerlegung in dieser Beziehung im Vordergrunde gestanden. Obwohl es eine durch sehr kräftige Verwandtschaft gebildete Verbindung ist, giebt es seine Elemente unter dem Einfluss eines sehr schwachen elektrischen Stromes ab, und es ist zweifelhaft, ob ein Fall der Elektrolyse in seiner Gegenwart eintreten kann, bei welchem es nicht in seine Bestandteile aufgelöst wird.

„Die verschiedenen Oxyde, Chloride, Jodide und Salze, welche ich als im flüssigen Zustande durch den elektrischen Strom nach demselben Gesetz wie Wasser zersetzbar nachgewiesen habe, illustrieren in gleich schlagender Weise die Wirksamkeit solcher Elemente bei derartigen Zerlegungen, welche einander direkt und kräftig vermöge ihrer chemischen Beziehungen entgegengesetzt sind.

„Andererseits gestatten Stoffe, welche schwachen Verwandtschaften entsprechen, selten den Durchgang. Nehmen wir beispielsweise Gläser: viele von ihnen, die aus Kieselsäure, Kalk, Alkali und Bleioxyd bestehen, können als wenig mehr als gegenseitige Auflösungen von Stoffen angesehen werden<sup>2)</sup>. Geschmolzenes Flaschenglas scheint unter dem Einfluss der Voltaschen Säule überhaupt nicht zerlegt zu werden.

<sup>1)</sup> Exper. Res. VII. Ser. § 669 u. ff.

<sup>2)</sup> Phil. trans. 1830, 49.

Wenn Flintglas, welches unmittelbarer entgegengesetzte Stoffe enthält, der Wirkung unterzogen wird, so erleidet es einige Zersetzung, Bleiboratglas, welches eine bestimmte chemische Verbindung ist, giebt bei der Einwirkung leicht seine Elemente ab.

„Dieses Ergebnis, welches in den angeführten Beispielen so schlagend sich zeigt, tritt indessen in anderen Fällen, wo ein ähnlicher Erfolg zu erwarten wäre, keineswegs zu Tage. Man kann sagen, dass meine eigene Theorie der elektrochemischen Zersetzung zu der Erwartung führen sollte, dass alle zusammengesetzten Stoffe den elektrischen Strom mit einer Leichtigkeit durchlassen sollten, welche der Stärke proportional ist, mit der ihre näheren oder fernerer Bestandteile verbunden sind. Ich bin nicht sicher, dass dies als Konsequenz aus der Theorie folgt; wenn aber der Einwand einer ist, welcher durch die Thatsachen gegeben ist, so hege ich keinen Zweifel, dass er beseitigt werden wird, wenn wir eine genauere Bekanntschaft und bestimmtere Vorstellungen bezüglich der Natur der chemischen Verwandtschaft und der Wirkung eines elektrischen Stromes auf sie erlangt haben werden; abgesehen davon ist der Einwand jeder anderen Theorie der elektrochemischen Zersetzung ebenso unmittelbar entgegen, wie der von mir vorgeschlagenen; denn wird, wie gewöhnlich der Fall ist, angenommen, dass die Stoffe um so kräftiger sich vereinigen, je mehr sie einander bezüglich ihrer Anziehungskräfte entgegengesetzt sind, so gilt der Einwand mit gleicher Kraft für jede dieser Theorien der Elektrolyse, welche erörtert worden sind, und ist eine Vermehrung der Einwände, welche ich gegen sie vorgebracht habe.

„Wenn später bewiesen werden sollte, dass das Ausbleiben der Zersetzung in solchen Fällen, in denen sie aus chemischen Gründen durchaus erwartet werden sollte, auf die Abwesenheit oder Mangelhaftigkeit der Leitfähigkeit zurückzuführen ist, so würde gleichzeitig bewiesen werden, dass die Zersetzung von der Leitung abhängig ist, und nicht die letztere von der ersteren. Andererseits ist die Schlussfolgerung fast unwiderstehlich, dass bei Elektrolyten die Fähigkeit, Elektrizität durch ihre Substanz zu leiten, von ihrer Fähigkeit, Zerlegung zu erfahren, abhängig ist, indem sie nur stattfindet, wenn Zerlegung stattfindet, und dieser proportional.“

Bei der weiteren Prüfung der bekannten Fälle kommt Faraday schliesslich zu dem Satze, dass Verbindungen, welche ihre Bestandteile zu gleichen Atomen enthalten, Elektrolyte sind, während solche, bei denen auf ein Atom des einen Elements mehrere Atome des anderen enthalten, sich als Nichtleiter ausweisen. Diese Verallgemeinerung hat



sich als nicht stichhaltig erwiesen, wohl aber steckt in ihr eine richtige Beobachtung.

Faradays Untersuchungen über die Fähigkeit oder Unfähigkeit der elektrolytischen Leitung<sup>1)</sup> ergaben zunächst, dass Eis ein Nichtleiter für den elektrischen Strom ist, während Wasser ihn, wenn auch schwach, leitet. Dieses Verhältnis ergab sich als sehr allgemein; eine grosse Anzahl von Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest und sehr schlechte Leiter sind, leiten sehr gut in geschmolzenem Zustande. Zu diesen gehören: Kali, Bleioxyd, Antimonoxyd, Wismutoxyd.

Die Chloride von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Kupfer (Chlorür), Blei, Zinn (Chlorür), Antimon, Silber.

Die Jodide von Kalium, Zink, Blei, Zinn (Jodür), Quecksilber.

Kaliumfluorid, Kaliumcyanid, Kaliumrhodanid.

Kaliumchlorat, -nitrat, die Nitrate von Natrium, Baryum, Strontium, Blei, Kupfer, Silber; Sulfate von Natrium, Blei, Quecksilber; Phosphate von Kalium, Natrium, Blei, Kupfer, Calcium (saures Salz); Karbonate von Kalium, Natrium; Borax, Bleiborat, Zinnborat; Kaliumchromat, Kaliumbichromat; Bleichromat; Kaliumacetat.

Schwefelantimon, Schwefelkalium.

Kaliumsilikat; Kaliummanganat.

Dagegen leiten durch Schmelzen nicht: Schwefel, Phosphor, Schwefeljodid, Zinnjodid, Aüripigment, Realgar, Eisessig, Margarinsäure und Oleinsäure, Terpentinchlorhydrat, Kaffein, Zucker, Leichenwachs, Stearin, Spermacet, Kampfer, Naphtalin, Harz, Sandarak, Schellack; Borsäure bis zu sehr hohen Temperaturen.

Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, leiten gleichfalls nicht.

Wie man sieht, sind es wesentlich Stoffe von salzartigem Charakter, welche elektrolytisches Leitvermögen zeigen. Der flüssige Zustand ist dazu erforderlich, genügt aber allein nicht, um diese Eigenschaft hervorzurufen.

**2. Spätere Untersuchungen.** Von weiteren Beobachtungen über die elektrolytische Leitfähigkeit reiner Stoffe ist zunächst die sehr bemerkenswerte Entdeckung von Gore<sup>2)</sup> zu erwähnen, dass flüssiger Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff Nichtleiter sind, wie sie auch von der Fähigkeit, sich an chemischen Vorgängen zu beteiligen, die den

<sup>1)</sup> Exp. Res. IV. Ser. § 380 u. ff.

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. 1869, 256.

wässerigen Lösungen dieser Stoffe in so hohem Masse eigen ist, nichts erheblich übrig behalten haben. Diese Thatsache wurde von L. Bleekrode<sup>1)</sup> bestätigt und auf Brom- und Jodwasserstoff ausgedehnt; ebenso erwiesen sich Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff und Cyanwasserstoff als Nichtleiter, resp. sehr schlechte Leiter.

Als Nichtleiter ergaben sich ferner folgende Anhydride:  $\text{SO}^2$ ,  $\text{SO}^3$ ,  $\text{CO}^2$ ,  $\text{Br}^2\text{O}^3$ ,  $\text{As}^2\text{O}^3$ . Schlecht leiteten Benzoësäure-, Buttersäure-, Äpfelsäure-, Phtalsäure- und Essigsäureanhydrid. Vanadinsäureanhydrid (das als  $\text{VO}^3$  bezeichnet ist, wahrscheinlich ist das Pentoxyd,  $\text{V}^2\text{O}^5$ , gemeint) leitete sehr wenig, Osmiumtetroxyd leitete gar nicht, Chromtrioxyd und Molybdäntrioxyd erwiesen sich dagegen als Leiter.

Ammoniak und seine Derivate leiten schlecht oder gar nicht. Zur Untersuchung gelangten Ammoniak, Äthyl-, Diäthyl- und Triäthylamin, die drei entsprechenden Methylverbindungen, Propylamin, Amylamin, Allylamin, Anilin, Diphenylamin, Äthylanilin und Naphtylamin. Namentlich die aromatischen Amine isolierten völlig.

Die Amide scheinen dagegen elektrolytisch zu leiten; untersucht wurden Benzamid, Acetamid, Formamid, Butyramid.

Die metallorganischen Verbindungen isolieren vorzüglich: dies ergab sich am Zinkäthyl, Quecksilberäthyl, Zinkmethyl, Quecksilbermethyl, Aluminiummethyl, Zinkamyl.

Völlige Nichtleiter (für etwa 140 Volt) waren ferner Cyan, Schwefelkohlenstoff, Perchloräthan, Perchloräthylen, Perchlormethan, Diäthyl, Äthylenbromid, Merkaptan, Äther, Amylen, Amylbromid, Amyljodid, Amylsulfid, Amylalkohol, Allylsulfid, Benzol, Nitrobenzol, Brombenzol, Toluol, Bromtoluol, Naphtalin.

Schwache Leitung (bis  $15^\circ$  des benutzten Galvanometers) zeigten Chloräthyl, Äthylsulfid, Bromäthyl, Jodmethyl, Amylenbromid, Amylchlorid, Butan, Jodäthyl, Äthylenchlorid, Trichlorpropan, Tribrompropan, Allyljodid, Binitrobenzol, Phenol, Nitrophenol, Trinitrophenol, o- und p-Nitrotoluol, Binitrotoluol, Mono- und Binitronaphtalin. Nitranilin leitete relativ gut.

Allgemeine Schlüsse lassen sich aus diesen Ergebnissen kaum ziehen; insbesondere liegen keine Mitteilungen darüber vor, ob verschieden dargestellte Präparate sich übereinstimmend verhielten. Denn da bei derartigen Versuchen die geringsten Spuren von Verunreinigungen die Leitung hervorrufen oder wesentlich ändern können, so sind Prüfungen an Präparaten, welche auf verschiedenen Wegen hergestellt sind und

<sup>1)</sup> Wied. 3, 161. 1877.

deshalb voraussichtlich verschiedene Verunreinigungen enthalten werden, der einzige Weg, hierüber ins Klare zu kommen, zumal der Nachweis von Spuren fremder Stoffe in organischen Präparaten eine Aufgabe ist, welche die Kräfte der analytischen Chemie in vielen Fällen übersteigt.

**3. Chloride und ähnliche Verbindungen.** Am charakteristischsten zeigen sich die Unterschiede in der Leitfähigkeit bei den Chloriden. Während Zinnchlorür in geschmolzenem Zustande gut leitet, ist Zinnchlorid ein Nichtleiter. Eine eingehende Untersuchung über diese Verhältnisse ist von Hampe<sup>1)</sup> vorgenommen worden. Seine Ergebnisse sind, nach dem periodischen System geordnet, folgende:

Familie I, einwertige Metalle. A: Li, Na, K, Rb, Cs.  
B: Cu, Ag, Au.

Die Haloidverbindungen der Alkalimetalle (Gruppe A) sind ohne Ausnahme in geschmolzenem Zustande gute Elektrolyte.

Die Haloidverbindungen der Gruppe B zeigen einige Verschiedenheiten. Kupferchlorür leitet geschmolzen gut. Kupferchlorid lässt sich nicht unverändert schmelzen. Die Lösung in absolutem Alkohol leitet etwas. Die Haloidverbindungen des Silbers sind im geschmolzenen Zustande sehr gute Elektrolyte, wie dies lange bekannt ist. Jodsilber hat nach W. Kohlrausch<sup>2)</sup> die Eigenschaft, dass es nicht wie Chlor- und Bromsilber beim Erstarren seine Leitfähigkeit im wesentlichen verliert, sondern dieselbe bis 145°, wo es krystallinisch wird, nur langsam und stetig ändert. Auch in dieser Beziehung zeigt sich der amorphe feste Zustand als regelmässige Fortsetzung des flüssigen (I, 991).

Goldchlorid kann nicht geschmolzen werden; die Lösung in Schwefelkohlenstoff ist ein vollkommener Nichtleiter. Wässrige Goldchloridlösungen leiten, doch reagieren sie sauer und enthalten wahrscheinlich hydrolytisch abgespaltene Salpetersäure.

Familie II. A: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.  
B: Zn, Cd, Hg.

A. Chlorberyllium ist ein sehr guter Leiter, ebenso Chlor- und Brommagnesium. Das gleiche gilt für Chlor- und Bromcalcium, Chlor- und Bromstrontium, Chlorbaryum.

B. Die drei Haloidverbindungen des Zinks sind gute Leiter im geschmolzenen Zustande; im Moment des Erstarrens wird die Leitung unterbrochen. Auch die Lösungen dieser Verbindungen in Äther leiten und zeigen sichtbare Elektrolyse; besser noch leiten die alkoholischen

<sup>1)</sup> Chemikerzeitung 1887, Nr. 54 u. ff.

<sup>2)</sup> Wied. 17, 642. 1882.

Lösungen. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen ist indessen von geringerer Ordnung, als die der wässerigen.

Die Haloidverbindungen des Kadmiums leiten gleichfalls in geschmolzenem Zustande und isolieren nach dem Erstarren. Die alkoholischen Lösungen der Salze leiten wie die Zinksalze.

Quecksilberchlorid leitet sehr schlecht. Polarisation liess sich nicht nachweisen, doch hält Hampe die Leitung für elektrolytisch, weil das sich ähnlich verhaltende Quecksilberbromid und -jodid Polarisation erkennen liess. Auch enthielt das dem Strom ausgesetzt gewesene Chlorid Kalomel als Zeichen der Elektrolyse. Quecksilberchlorid in Äther leitet nicht, in Alkohol sehr schlecht. Auch die wässrige Lösung leitet schlecht.

Quecksilberchlorür liess sich unter Druck schmelzen und erwies sich als Elektrolyt.

Quecksilberbromid leitet etwas besser als das Chlorid. Die Lösung in Äther leitet nicht, die in Alkohol schwach.

Quecksilberjodid ist, wie schon Beetz<sup>1)</sup> nachwies, ein Elektrolyt. In Äther löst es sich schwach, in Alkohol etwas besser. Die letztere Lösung leitet sehr schlecht.

Familie III. A: B, Al, Sc, Y, La, Yb.

B: Ga, In, Tl.

A. Bortrichlorid ist ein Nichtleiter. Aluminiumchlorid ist von Buff<sup>2)</sup> für einen Elektrolyt gehalten worden, doch fand Hampe, dass das völlig reine Chlorid isoliert. Ebenso verhält sich das Bromid sowohl geschmolzen, wie in Schwefelkohlenstoff gelöst.

Yttriumchlorid liess sich nicht schmelzen.

Lanthanchlorid leitet und wird elektrolysiert.

B. Galliumchlorür,  $\text{GaCl}^2$ , leitet in geschmolzenem Zustande den Strom sehr gut. Das Chlorid  $\text{GaCl}^3$  leitet gleichfalls, aber viel schlechter. Indiumchlorid leitet schlecht.

Thalliumchlorür ist ein mittelmässiger Leiter, Thalliumchlorid liess sich nicht unzersetzt schmelzen.

Familie IV. A: C, Si, Ti, Zr, Ce, Th.

B: Ge, Sn, Pb.

Kohlenstofftetrachlorid ist ein Nichtleiter, ebenso Siliciumtetrachlorid und -bromid. Titanatetrachlorid isoliert gleichfalls. Die niederen Chloride sind nicht schmelzbar und konnten deshalb nicht untersucht werden. Titanbromid ist gleichfalls ein Nichtleiter.

<sup>1)</sup> Pogg. 92, 452. 1854.

<sup>2)</sup> L. A. 101, 273. 1859.

Zirkonchlorid konnte nicht geschmolzen werden.

Cerchlorid ist schmelzbar und ein guter Elektrolyt.

Thorchlorid ist ein Elektrolyt.

B. Zinnchlorür ist ein guter Elektrolyt, Zinnchlorid dagegen ein Nichtleiter.

Die drei Halogenverbindungen des Bleis sind gleichfalls gute Leiter.

Familie V. A: V, Nb, Di, Ta.

B: N, P, As, Sb, Bi.

A. Vanadintetrachlorid leitet nicht, ebensowenig Vanadylchlorid,  $\text{VOCl}^3$ .

Vanadintrichlorid ist nicht schmelzbar.

Niobpentachlorid ist ein Nichtleiter.

Didymtrichlorid ist ein guter Elektrolyt.

Tantalpentachlorid erwies sich als guter Elektrolyt; metallisches Tantal schied sich bei der Einwirkung des Stromes in grösserer Menge aus.

B. Chlorstickstoff wurde nicht untersucht; er ist wahrscheinlich ein Nichtleiter. Phosphorchlorür, -oxychlorid, -bromür, -jodür, -subjodür sind sämtlich Nichtleiter. Arsentrichlorid ist gleichfalls ein Nichtleiter. Dagegen erwies sich Antimontrichlorid als ein Elektrolyt, wenn auch von sehr geringer Leitfähigkeit. Das Pentachlorid ist ein Nichtleiter. Antimonbromür leitet sehr schlecht; die Lösung in Schwefelkohlenstoff isoliert. Antimonjodür leitet etwas besser; die Lösung in Schwefelkohlenstoff leitet dagegen nicht.

Wismuttrichlorid gehört zu den guten Elektrolyten. Wismutdichlorid leitet sehr gut. Ganz entsprechend verhalten sich das Di- und das Tribromid des Wismuts.

Familie VI. A: Cr, Mo, W, U.

B: O, S, Se, Te.

A. Chromchlorid konnte nicht geschmolzen werden. Chromchlorür leitet in geschmolzenem Zustande.

Molybdänpentachlorid ist ein vollkommener Nichtleiter. Das Tri- und Tetrachlorid liess sich nicht schmelzen, auch nicht das Oxychlorid,  $\text{MO}^2\text{Cl}^2$ . Das Oxychlorid,  $\text{MOCl}^4$ , erwies sich gleichfalls als Nichtleiter.

Wolframhexachlorid ist ein Nichtleiter, ebenso das Pentachlorid. Das Tetra- und das Dichlorid liessen sich nicht schmelzen. Wolframoxychlorid,  $\text{WOCl}^4$ , ist gleichfalls ein Nichtleiter;  $\text{WO}^2\text{Cl}^2$  lässt sich nicht schmelzen.

Urantetrachlorid ist ein guter Leiter und scheidet metallisches Uran ab. Ebenso leitet Uranylchlorid,  $\text{UO}^2\text{Cl}^2$ .

B. Die Chloride des Schwefels und Selens sind Nichteinktrolyte.

Dagegen leitet geschmolzenes Tellurdichlorid sehr gut, ebenso das Tetrachlorid. Gleiches gilt für Tellurdijodid..

Familie VII. A: Mn.

B: Fl, Cl, Br, J.

Manganchlorür ist ein guter Elektrolyt. Die Verbindungen der Halogene untereinander isolieren sämtlich.

A: Fe, Co, Ni.

Familie VIII. B: Ru, Rh, Pd.

C: Os, Ir, Pt.

A. Eisenchlorür ist ein guter Elektrolyt. Bei Eisenchlorid liess sich keine Entscheidung treffen, da dasselbe bei seiner Schmelztemperatur Chlor verliert. Die Lösung in Äther isoliert.

Kobalt- und Nickelchlorür sind gute Elektrolyte.

B. Rutheniumtrichlorid lässt sich nicht schmelzen, ebensowenig das Dichlorid.

Rhodiumtrichlorid ist gleichfalls unschmelzbar.

Palladiumchlorür ist in geschmolzenem Zustande ein guter Elektrolyt, ebenso in wässriger Lösung.

C. Osmiumtetrachlorid leitet den Strom durchaus nicht. Das Dichlorid ist unschmelzbar. Ebenso Iridiumhexachlorid und Platintetrachlorid. Die Lösung des letztern in Alkohol leitet gut, noch besser die wässrige Lösung, unter Abscheidung von metallischem Platin.

Sucht man aus den vorstehenden Erfahrungsthatssachen das Allgemeine zusammenzufassen, so zeigt sich, dass regelmässig niedere Chloride bessere Elektrolyte sind, als höhere. Sämtliche Chloride einwertiger Metalle leiten. Bei den zweiwertigen Metallen ist diese Eigenschaft gleichfalls sehr allgemein; beim Quecksilber findet der Übergang zu den Nichtleitern statt. Unter den Trichloriden giebt es schon ausgesprochene Nichtleiter im Aluminiumchlorid, noch zahlreicher werden die Nichtleiter bei den höheren Chloriden. In den Fällen, wo mehrere Chloride desselben Metalles bekannt sind, zeigen sich häufig die niederen als Elektrolyte, während die höheren nicht leiten. Beispiele sind Zinn und Tellur.

Vergleicht man Verbindungen mit gleichem Chlorgehalt, so ist die Eigenschaft, ein Elektrolyt zu sein, bei nahe verwandten Stoffen im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht besser ausgebildet, entsprechend dem bekannten Satze, dass die „basischen Eigenschaften“ der Metalle mit steigendem Atomgewicht zunehmen. Beispiele sind Titanchlorid (Nichtleiter) und Thorchlorid (Elektrolyt), ferner Niobpentachlorid und Tantalpentachlorid; Arsen-, Antimon- und Wismuttrichlorid; Wolframylchlorid und Uranylchlorid etc.

**4. Elektrolytische Lösungen.** Während die an reinen Substanzen bekannten Verhältnisse zu keinen einfachen und klaren Ergebnissen geführt haben, welche sich für die Theorie der elektrolytischen Leitung verwerten lassen, sind solche Ergebnisse an wässrigen Lösungen in sehr grossem Umfange erzielt worden. In den beiden vorigen Kapiteln ist gezeigt worden, in welchem Masse Klarheit und Übersicht über die Erscheinungen durch die Annahme gewonnen werden kann, dass die Elektrolyte in ihren Lösungen mehr oder weniger in Ionen zerfallen seien, und wie weitgehende Konsequenzen aus dieser Grundannahme von der Erfahrung bestätigt worden sind.

Es bleibt noch übrig, nachdem die ungemeine Brauchbarkeit und Nützlichkeit dieser Annahme gezeigt worden ist, diese selbst ein wenig eingehender zu betrachten. Denn es ist nicht in Abrede zu stellen, dass sie mit den bisherigen Vorstellungen über den Zustand der gelösten Salze in scharfem Gegensatz steht und uns zwingt, uns vollkommen andere zu entwickeln. Doch soll alsbald betont werden, dass es sich nicht sowohl um die Aufhebung von älteren Theorien handelt, welche aus beobachteten Thatsachen rationell entwickelt, eine grössere oder geringere Summe von Erfahrungen zusammengefasst haben und nun nicht mehr im stande sind, das gleiche mit den erweiterten Erfahrungen zu bewirken. Vielmehr sind unsere Vorstellungen über den Zustand gelöster Salze einfache Übertragungen der Erfahrungen gewesen, welche wir über das Verhalten der ungelösten Stoffe gesammelt haben; sie standen schon lange und in schwerster Weise mit wohlbekannten Thatsachen im Widerspruch, und nur die geringe Aufmerksamkeit, welche auf diese Widersprüche gewendet wurde, hat die notwendige Reform so lange verzögert, bis auf einem neuerschlossenen Gebiet, dem der elektrischen Leitfähigkeit, dieselben Widersprüche sich einer rationellen Auffassung der Erscheinungen entgegenstellten und ihre Beseitigung nötig machten.

Wir können die Erkenntnis dieser Widersprüche ziemlich weit zurück verfolgen. In seinen leider Fragment gebliebenen *Considérations sur les forces chimiques*<sup>1)</sup> äussert sich Gay-Lussac, nachdem er die Affinitätstheorien von Bergmann und Berthollet geprüft und ungenügend gefunden hatte: „Da der Austausch (der Bestandteile zweier in Lösung zusammentreffender Salze) weder durch die gegenseitige Verwandtschaft der Säuren und Basen, noch auch durch die oben genannten sekundären Ursachen (Kohäsion und Flüchtigkeit) bedingt ist, während doch die letzteren Abscheidungen verursachen, so ist es durchaus notwendig, dass

<sup>1)</sup> A. ch. ph. 70, 407. 1839.

der Austausch vorausgegangen ist, und man kann diesen verschiedenen Ursachen der Trennung nicht genügen, ausser durch die Annahme, dass im Moment der Vermischung, vor aller Abscheidung, ein wirkliches Durcheinander (*un véritable pêle-mêle*) zwischen Säuren und Basen stattfindet, d. h., dass die Säuren sich mit jeder beliebigen Base verbinden und umgekehrt; auf die Anordnung der Verbindung kommt wenig an, wenn nur die Acidität und Alkalinität befriedigt wird, und sie sind offenbar stets befriedigt, welcher Austausch zwischen Säuren und Basen auch stattfindet.

„Ist dieses Prinzip der Indifferenz des Austausches, der Äquipollenz, zugegeben, so erklären sich die durch doppelte Verwandtschaft hervorgebrachten Zersetzungen mit einer sehr glücklichen Leichtigkeit. Im Augenblicke der Mischung zweier neutraler Salze bilden sich aus ihnen zwei neue in irgend welchen Verhältnissen mit den beiden ersten; und nun findet, je nachdem eine jener Eigenschaften, die Unlöslichkeit, die Dichte, die Schmelzbarkeit, die Flüchtigkeit etc. bei den neuen Salzen deutlicher ausgeprägt ist, als bei den gegebenen, eine Störung des Gleichgewichts und Abscheidung eines Salzes, zuweilen auch mehrerer Salze, statt.“

Dieser Satz, dass die Bestandteile der Salze, als die wir jetzt die Ionen und nicht die Säuren und Basen bezeichnen müssen, dem geringsten Anlass in Bezug auf ihre Anordnung Folge leisten, ist hernach noch vielfältig bewiesen worden. Insbesondere hat das Studium der physikalischen Eigenschaften der Salzlösungen immer wieder zu dem Schluss geführt, dass eine Lösung, in welche die Salze  $A_1B_1$  und  $A_2B_2$  in äquivalenten Mengen gebracht worden sind, vollkommen identisch ist mit einer Lösung, welche aus den Salzen  $A_1B_2$  und  $A_2B_1$  in entsprechenden Mengen hergestellt worden ist, und zwar sofort nach der Herstellung des Gemisches. Dies steht in striktem Gegensatz zu den Erfahrungen in der organischen Chemie; ein Gemenge von Methyljodid und Äthylbromid ist keineswegs identisch mit einem Gemenge von Äthyljodid und Methylbromid, vielmehr können beide Gemenge durch Destillation leicht in ihre früheren Bestandteile geschieden werden, und nur unter besonderen Umständen macht sich ein äusserst langsamer Austausch geltend.

**5. Beseitigung eines Einwandes.** Um der durch die Austausch- und die ihnen ganz analogen Leitungserscheinungen geforderten Schlussfolgerung zu entgehen, dass zum Zweck des Austausches und der Leitung die Bestandteile frei sein müssen, ist oft der Einwand gemacht worden, dass keine Energie für solche Vorgänge erforderlich sei, da zur



Trennung der einen Molekel gerade ebensoviel Energie verbraucht werde, als bei der Bildung der anderen frei wird. Insbesondere findet sich diese Bemerkung häufig zur Rechtfertigung der Grotthuss'schen Theorie der elektrolytischen Leitung (S. 534) angeführt.

Wenn auf diese Weise allerdings dem ersten Hauptsatze der Energetik Genüge geschieht, so wird doch der zweite dabei verletzt, nach welchem ruhende Energie sich nicht freiwillig in Bewegung setzt. Ist von einer Verbindung AB der Bestandteil A abgeschieden und B frei geworden, so ist B nicht, wie stets behauptet wird, im stande, eine zweite Molekel A'B' so zu zersetzen, dass sich B mit A' vereinigt und B' in Freiheit setzt. Es geschieht dies ebensowenig, wie das Wasser eines Baches im stande ist, sich über einen Hügel hinweg zu bewegen, obwohl es, auf der anderen Seite hinabsinkend, ebensoviel oder noch mehr Energie gewinnen würde, als es beim Aufsteigen verbraucht hätte. Die Thatsache, dass die Bestandteile der geringsten Anregung zur Neuordnung Folge zu leisten im stande sind, ist ein Beweis, dass sie nicht im stabilen Gleichgewicht oder verbunden, sondern im indifferenten Gleichgewicht, d. h. frei sind.

Auch findet die getadelte Betrachtungsweise offenbar auf jedes beliebige Paar von Gemengen Anwendung, welche gleiche elementare Zusammensetzung haben. Alle diese müssten sich alsbald so umsetzen, dass sie identisch werden, was erfahrungsgemäss keineswegs der Fall ist. Es ist somit festzuhalten, dass die Thatsache der (chemischen oder elektrischen) Beweglichkeit irgend welcher Teilbestandteile ein Ausdruck ihrer Freiheit ist, oder dass, abstrakter gesprochen, die Thatsache, dass zu ihrer Umordnung kein endlicher Energieverbrauch erforderlich ist, ein Beweis dafür ist, dass ihre Energie nicht als von ihrer Anordnung abhängig angesehen werden darf, wie das die Annahme einer „Verbindung“ involvieren würde.

**6. Die freien Ionen.** Nachdem von allen Seiten Gründe sich ergeben haben, die Bestandteile der Elektrolyte oder die Ionen als in einem nicht verbundenen, sondern freien Zustande anzunehmen, sind wir genötigt, z. B. in einer Lösung von Chlorkalium die Existenz von freien Kaliumionen und Chlorionen zuzugeben. Hier scheint aber eine Unmöglichkeit einzutreten: freies Kalium reagiert heftig auf Wasser, freies Chlor ist ein stark riechendes Gas — wie sollten diese Stoffe in einer Lösung von Chlorkalium existieren?

Was geschieht nun aber, wenn Kalium auf Wasser reagiert? Es scheidet Wasserstoff ab und bildet Kaliumhydroxyd, d. h., da dieses ein guter Leiter ist, Kaliumionen und Hydroxylionen. Das Kalium in der

Chlorkaliumlösung befindet sich aber gleichfalls im Ionenzustande; es könnte also, wenn es auf Wasser wirken sollte, gar nichts anderes werden, als was es schon ist, d. h. es kann gar nicht auf Wasser einwirken.

Die Aufklärung des scheinbaren Widerspruches liegt somit darin, dass „freies Kaliummetall“ und „freie Kaliumionen“ ganz verschiedene Dinge sind; sie sind nicht identisch, sondern nur isomer. Wenn wir nur mit den Eigenschaften des gelben Phosphors und nicht mit dem des roten bekannt wären, so würde die Behauptung, dass ein in Schwefelkohlenstoff unlöslicher, an der Luft bei 100° unveränderlicher Stoff von schwarzroter Farbe Phosphor ist, uns zunächst ebenso unsinnig erscheinen, wie die Behauptung, dass in Chlorkalium freies Kalium enthalten ist. Sobald wir uns aber überzeugen, dass aus jenem roten Körper durch blosse Änderung seines Energieinhaltes, ohne Zu- oder Abfuhr anderer Stoffe, gelber Phosphor wird, werden wir ihn für Phosphor erklären. Denselben Schluss werden wir aber auch ziehen müssen, wenn wir im stande sind, eine Lösung herzustellen, aus welcher wir durch blosse Änderung des Energieinhaltes gewöhnliches Kalium gewinnen können. Dass dies möglich ist, habe ich durch folgende Überlegung erwiesen<sup>1)</sup>.

Man denke sich zwei Gefässe A und B mit Chlorkaliumlösung ge-

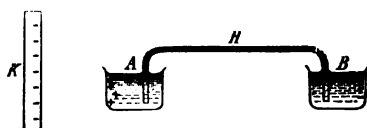


Fig. 52.

füllt, isoliert aufgestellt und durch einen mit der gleichen Lösung gefüllten Heber H verbunden. Wird nun ein elektrisch (z. B. negativ) geladener Körper K in die Nähe von A gebracht, H entfernt und alsdann

auch K entfernt, so bleibt A positiv, B negativ geladen zurück.

In einem Elektrolyt kann sich die Elektrizität nicht anders bewegen, als gleichzeitig mit den Ionen; dem Überschuss positiver Elektrizität in A entspricht ein Überschuss von positiv geladenen Kaliumionen, und ebenso muss in B ein Überschuss von Chlorionen vorhanden sein. In keinem dieser Gefässe nimmt man etwas besonderes wahr, weder eine Reaktion in A, noch Chlorgeruch in B. Wenn dies auch durch die sehr geringe Menge der entsprechenden Stoffe (s. w. u.) erklärt werden kann, hält sich doch die Ladung so lange Zeit, als es die Isolierung ermöglicht; das freie Kalium, resp. Chlor bleibt also beliebig lange in der Flüssigkeit anwesend. Verbindet man aber beide Gefässe durch einen Platindraht, so erscheint in A Kalium, oder vielmehr dessen Reaktionsprodukte auf das Wasser, Kali und Wasserstoff, und in B Chlor. Durch

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 271. 1888.

den Platindraht ist beiden Gefässen elektrische Energie entzogen worden, welche zum Teil im Draht als Wärme erscheint; ein anderer Teil ist zu den Ionen getreten und hat sie in die Elemente mit den gewöhnlichen Eigenschaften umgewandelt.

Hier haben wir also die gesuchte Analogie zu den Umwandlungen des Phosphors; metallisches Kalium und Kaliumionen, gasförmiges Chlor und Chlorionen unterscheiden sich wie gelber und roter Phosphor durch einen verschiedenen Energieinhalt. Verschiedener Energieinhalt bedingt aber verschiedene Eigenschaften, und so haben wir nicht den mindesten Grund, zu erwarten, dass auch die Elemente im gewöhnlichen und im Ionenzustande gleiche Eigenschaften haben. Im Falle der Ionen ist die Verschiedenheit des Energieinhaltes durch das Auftreten elektrischer Energie an den Ionen bedingt, und es wurde schon hervorgehoben, dass auch eine Änderung des elektrischen Zustandes der Ionen, wie z. B. beim Übergang der zweiwertigen Ferro- in die dreiwertigen, d. h. mit drei Einheiten der Elektrizitätsmenge statt zweier behafteter Ferriionen sämtliche Eigenschaften sich von Grund aus ändern.

Die vorstehenden Überlegungen haben, obwohl sie zum Teil, d. h. ohne Ziehung der unvermeidlichen Konsequenz, schon vor einiger Zeit von G. Lippmann<sup>1)</sup> erwähnt worden sind, vielfachen Widerspruch hervorgerufen, welcher allerdings nur bewies, wie wenig geläufig noch vor einigen Jahren auch hochstehenden Physikern die ganze Tragweite des Faradayschen Gesetzes war, auf dessen Gültigkeit jener Beweis beruht. Um aber auch in experimenteller Hinsicht jeden Zweifel zu entfernen, habe ich gemeinschaftlich mit W. Nernst die Umstände ermittelt, unter welchen es am leichtesten gelingt, das Vorhandensein überschüssiger Ionen in elektrostatisch geladenen Körpern nachzuweisen<sup>2)</sup>.

Die Schwierigkeit dieses Nachweises liegt nämlich in der sehr geringen Substanzmenge. Mit einem Coulomb wandern 0.000 01 g Wasserstoff; ein Leiter, dessen Kapazität ein Farad ist, würde also bei einem Volt Potential diese Wasserstoffmenge enthalten, und wenn man ein Potential von 1000 Volt anwendet, so würde immer noch eine Kapazität von 1000 Mikrofard für diese Wasserstoffmenge erforderlich sein; eine Kapazität, welche ganz ungewöhnliche Dimensionen beansprucht. Es ist deshalb erforderlich, möglichst kleine Wasserstoffmengen sichtbar zu machen.

Das Hilfsmittel dazu, die Kapillarelektrode, ist schon früher, S. 591,

<sup>1)</sup> C. r. 81, 280. 1875.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 120. 1889.

beschrieben worden. Wenn man eine Leidner Flasche aus einer Glasflasche bildet, die aussen mit Zinnfolie bedeckt, innen mit Schwefelsäure gefüllt ist, und sie mit positiver Elektrizität ladet, so erhält man beim Einführen der mit der äusseren Belegung verbundenen Kapillarelektrode in die Schwefelsäure alsbald deutlich sichtbare Bläschen von Wasserstoff. Die Versuche wurden mehrfach abgeändert und gaben stets das erwartete Resultat.

**7. Die Bildung der Ionen.** Eine sehr grosse Zahl chemischer Vorgänge beruht auf der Bildung von Ionen aus neutralen Körpern und umgekehrt. Die Fähigkeit und Tendenz, Ionen zu bilden, ist bei den verschiedenen Stoffen ausserordentlich verschieden und hängt zudem von den Bedingungen, wie Temperatur und Umgebung, ab. Eine unbedingte Notwendigkeit für die Bildung von Ionen irgend welcher Art ist die gleichzeitige Bildung einer äquivalenten Menge von Ionen entgegengesetzten Zeichens. Denn wegen der ungeheuren Elektrizitätsmengen, welche relativ geringen Stoffmengen im Ionenzustande anhaften, würde die isolierte Entstehung z. B. auch nur eines Grammes Wasserstoffionen elektrische Erscheinungen bedingen, welche die heftigsten Gewitter weit überträfen. Daher bedingt das Gesetz von der Gleichheit der gleichzeitig entstehenden entgegengesetzten Elektrizitätsmengen die Äquivalenz der gleichzeitig entstehenden Ionen, wenn, wie das allgemein angenommen werden darf, elektrostatische Ladungen von hier in Betracht kommender Grösse ausgeschlossen sind.

Durch diese Bedingung ist die Bildung von Ionen auf folgende Fälle beschränkt.

a. Es spaltet sich ein elektrisch neutraler Körper in äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen.

b. Es entzieht ein neutraler Körper vorhandenen Ionen die Elektrizitätsmengen, deren er bedarf, um in Ionen überzugehen, und verwandelt dadurch die früheren Ionen in einen neutralen Körper.

c. Es geht ein neutraler Körper in positive Ionen über, während gleichzeitig ein anderer neutraler Körper in eine äquivalente Menge negativer Ionen übergeht.

d. Es geht einer der unter a bis c genannten Vorgänge statt mit neutralen Körpern mit solchen Ionen vor sich, welche verschiedene (multiple) Elektrizitätsmengen enthalten können.

Der Fall a ist der allgemeinste; er tritt beim Auflösen von solchen Stoffen (wasserfreien Säuren, Basen, Salzen) in Wasser ein, welche für sich nicht leiten, wohl aber elektrolytische Lösungen bilden können. Bei dieser Umwandlung kommen die Eigenschaften beider Ionen in

Betracht; bestehen die Salze aus Stoffen, wie Metalle und Halogene, welche eine grosse Tendenz zur Ionenbildung haben, so findet diese schon bei mässigen Konzentrationen ziemlich vollständig statt; ist einer der Bestandteile dagegen Wasserstoff, dessen Tendenz in den Ionenzustand überzugehen im allgemeinen weit geringer ist, so ist die Dissociation nur partiell und abhängig von der Ionisierungstendenz des Anions.

Der Fall b tritt ein, wenn ein Metall ein anderes aus seinen Salzen verdrängt, wie z. B. Zink das Kupfer. Bringt man metallisches Zink mit einer Kupfersulfatlösung in Berührung, so verlieren die Kupferionen ihre positiven Elektrizitätsmengen, welche an das Zink übergeht und die Bildung von Zinkionen ermöglicht, das Kupfer wird neutral, d. h. in metallischer Form abgeschieden. Die Ionen  $\text{SO}_4^{--}$  des Kupfersulfats<sup>1)</sup> bleiben bei dem Vorgange unberührt; ihre Wirkung und Bedeutung besteht darin, dass durch ihre Gegenwart und ihre elektrische Ladung die Existenz einer äquivalenten Menge positiver Metallionen in der Flüssigkeit möglich gemacht wird.

Ein zweites hergehöriges Beispiel ist die Verdrängung von Jod durch Chlor in einem Jodid, z. B. Jodkalium. Das molekulare Chlor,  $\text{Cl}_2$ , geht in Chlorionen über und entzieht die hierfür erforderliche negative Ladung den vorhandenen Jodionen, welche als neutrales Jod, d. h. mit den gewöhnlichen Eigenschaften des Elements, erscheinen.

Ein weiteres Beispiel ist die Reduktion von Goldchloridlösungen durch gasförmigen Wasserstoff, welche bei etwas erhöhtem Druck stattfindet. Die Ionen des Goldchlorids sind  $\text{Au}^{+++}$  und  $3\text{Cl}^-$ ; die neutralen Wasserstoffmolekeln gehen in positive Wasserstoffionen über, indem sich aus den Goldionen neutrales metallisches Gold bildet; in der Lösung bleiben neben den neugebildeten Wasserstoffionen die Chlorionen unverändert, d. h. sie enthält freie Salzsäure.

Auch die Wirkung des Kaliums auf Wasser gehört hierher. Den (in geringer Menge vorhandenen) Wasserstoffionen des Wassers entzieht Kalium die positive Ladung und zwingt sie, als neutraler Wasserstoff zu entweichen; die entstandenen Kaliumionen bilden mit der äquivalenten Menge der vom Wasser herrührenden Hydroxylionen Kaliumhydroxyd. Die Auflösung der Metalle in Säuren unter Wasserstoffentwicklung gehört gleichfalls hierher.

Der Fall c tritt beispielsweise ein, wenn Gold sich in Chlorwasser auflöst. Das Chlor kann, obwohl es eine sehr kräftige Tendenz zur

<sup>1)</sup> Ich bezeichne negative Ionen mit Strichen, positive mit Punkten; die Anzahl der Striche oder Punkte giebt die Zahl der elektrischen Einheiten an dem Ion an.

Ionenbildung hat, für sich nicht in den Ionenzustand übergehen, da es nur als negatives Ion existieren kann. Ist Gold zugegen, welches positive Ionen zu bilden vermag, so wird der Übergang durch die gleichzeitige Bildung einer äquivalenten Menge von Goldionen möglich und findet statt.

Der Fall d endlich umfasst die Reduktions- und Oxydationsercheinungen. Wenn Chlor in eine Lösung von Eisenchlorür eingeleitet wird, so geht es in negative Ionen über, indem gleichzeitig die zweiwertigen Ferroionen unter Aufnahme einer weiteren Einheit positiver Elektrizität in die dreiwertigen Ferriionen übergehen. Ebenso wie eine Vermehrung der positiven Elektrizitätsmengen wirkt eine Verminderung der negativen; kommt Chlor mit Kaliummanganat in Berührung, dessen Ionen  $2K^+$  und das zweiwertige  $MnO^{4-}$  sind, so bilden sich Chlorioneu, indem  $MnO^{4-}$  die eine negative Einheit verliert und in das einwertige Ion  $MnO^3$  der Übermangansäure übergeht.

Es ist natürlich, dass sich diese einfachen Typen vielfach zu zusammengesetzten Erscheinungen verbinden, bei denen insbesondere die Ionen des Wassers sich beteiligen. Wird z. B. Chlor mit schwefliger Säure zusammengebracht, deren Ionen  $2H^+$  und  $SO_3^{2-}$  sind, so wirkt die Tendenz des Chlors, negative Ionen zu bilden, zunächst dahin, den Hydroxylionen des vorhandenen Wassers die erforderliche Elektrizitätsmenge zu entziehen. Diese werden aber nicht in neutralem Zustande frei, sondern wirken auf die zweiwertigen Ionen  $SO_3^{2-}$  unter Bindung von zweiwertigen Ionen  $SO^{4-}$  und neutralem Wasser. Ähnlich erfolgt die Wirkung des Chlors auf Kalilauge, deren Ionen  $K^+$  und  $OH^-$  sind. Von einer Chlormolekel  $Cl_2$  geht ein Atom in das Ion über, indem es einem Hydroxyl die negative Ladung entzieht. Das neutral gewordene Hydroxyl tritt mit dem zweiten Chloratom und einem Hydroxylion zusammen, um das Ion  $ClO^-$  der unterchlorigen Säure und Wasser zu bilden:  $Cl + OH + OH^-$  ist  $ClO^- + H_2O$ , so dass die Gesamtreaktion sich in der Gestalt ergibt



Stets muss, damit die Flüssigkeit elektrisch neutral bleibt, die algebraische Summe der Elektrizitätsmengen an den Ionen auf jeder Seite der Gleichung Null sein.

**8. Die Ionentheorie der chemischen Bestandteile.** Es liegt nahe, diese Betrachtungen zu einer allgemeinen Theorie der chemischen Vorgänge zu erweitern, indem man auch für den Fall, dass die Stoffe vor und nach dem Vorgang Nichtelektrolyte sind, die Reaktionen als zwischen Ionen erfolgend ansieht. Denn da es wahrscheinlich keine absoluten Nichtleiter giebt, wird man in allen Fällen die Möglichkeit haben, die Existenz wenigstens einiger Ionen anzunehmen. Ein Umstand, welcher

sehr zu gunsten dieser Annahme spricht, ist die grosse Langsamkeit, mit welcher Vorgänge zwischen Nichtelektrolyten im allgemeinen erfolgen, diese Langsamkeit erscheint als eine unmittelbare Folge der geringen Anzahl der reaktionsfähigen Ionen. Ferner spricht dafür die bemerkenswerte chemische Indifferenz wasserfreier Säuren. Wasserfreier Chlorwasserstoff wirkt wenig oder gar nicht auf Karbonate, gut getrocknetes Schwefelwasserstoffgas färbt nicht trockene Metalloxyde und -salze, die Wirkung erscheint hier unmittelbar abhängig von der Gegenwart des Wassers, welches seinerseits Ionenbildung bewirkt. So ist auch eine Lösung von Chlorwasserstoff in Chloroform, welche nicht merklich leitet, indifferent gegen Karbonate, während Chlorwasserstoff in Alkohol eine leitende und gleichzeitig reaktionsfähige Lösung giebt.

Ist es demnach sicher oder sehr wahrscheinlich, dass eine grosse Anzahl chemischer Vorgänge durch die Gegenwart der Ionen insofern bedingt wird, als die Ionen die eigentlich reagierenden Stoffe sind, so giebt es doch noch eine Anzahl solcher, welche in keinem ersichtlichen Zusammenhang mit dem Vorhandensein und der Bildung von Ionen stehen. Hierher gehört z. B. die Bildung der Chloride des Schwefels und Phosphors, sowie ähnlicher Verbindungen, welche mit bedeutender Energie und Geschwindigkeit erfolgt. Auf welche Weise sich diese Vorgänge einem allgemeinen Satz, dass die Ionen stets die Bedingung chemischer Vorgänge sind, werden unterordnen lassen, vermag ich gegenwärtig noch nicht abzusehen, wiewohl ich es für wahrscheinlich halte, dass es möglich sein wird.

**9. Die Tendenz zur Ionenbildung.** Der Ausdruck, dass dieser oder jener Stoff eine grössere oder geringere Tendenz besitze, Ionen zu bilden, ist im vorstehenden mehrfach benutzt worden. Wie immer drückt dieses Wort einen Intensitätsunterschied einer Energiegrösse aus, und da es sich hier um zwei chemisch verschiedene Zustände eines Stoffes handelt, ist diese „Tendenz“ ein Intensitätsunterschied der chemischen Energie. Durch den Umstand, dass in diesem Falle der Vorgang mit der Bildung oder Vernichtung einer Elektrizitätsmenge notwendig verknüpft ist, ist eine Maschinenbeziehung zwischen chemischer und elektrischer Energie gegeben, indem beide Kapazitätsgrössen einander nach dem Faradayschen Gesetz proportional sind. Man kann somit die Unterschiede der chemischen Intensität durch solche der elektrischen kompensieren und hat in letzteren, die mehr oder weniger leicht zu bestimmen sind, ein Mass für erstere.

Indem ich mir die genauere Erörterung dieser Verhältnisse für das von den Voltaschen Elementen handelnde Kapitel vorbehalte, für deren

Theorie sie die Grundlage bilden, will ich hier nur auf einige allgemeine Punkte hinweisen, welche für die Beurteilung chemischer Verhältnisse von Bedeutung sind.

Am übersichtlichsten sind die Fälle vom Typus b (S. 786), weil es sich bei ihnen einfach um den Unterschied zweier derartiger Tendenzen handelt, welcher unmittelbar zur Geltung kommt. Hier werden wir jedem Metall, welches ein anderes aus seinen Lösungen verdrängt, eine grössere Tendenz in diesem Sinne zuschreiben, und ebendasselbe gilt für Stoffe, welche negative Ionen bilden. Die verschiedenen vergleichbaren Stoffe ordnen sich hier in bestimmte Reihen, die bei den Metallen als Spannungsreihe lange bekannt ist. Man muss unmittelbar schliessen, dass diese Reihe vom Anion unabhängig sein muss, da letzteres nur die Existenz der Kationen zu ermöglichen da ist, im übrigen sich aber am Vorgange nicht beteiligt. Dies entspricht in der That den Beobachtungen; wo Abweichungen einzutreten scheinen, wie z. B. bei Anwendung von Cyankaliumlösungen<sup>1)</sup>, liegt es daran, dass in solchen Fällen die Metalle nicht einfach als Ionen in Lösung treten, sondern sich mit den vorhandenen Stoffen zu komplexen Verbindungen vereinigen.

Die Abscheidung des verdrängten Metalles erfolgt dort, wo die Ableitung der positiven Elektrizitätsmengen erfolgt, durch welche das Ion als solches existiert. Infolgedessen ist es möglich, beide Vorgänge, die Bildung der Ionen aus dem mit grösserer Tendenz behafteten Metall, und die Abscheidung des anderen Metalls aus dem Ionenzustande in gewöhnlicher Form räumlich zu trennen. Ein wohlbekanntes Beispiel dieser Trennung bietet das Daniellsche Element dar, welches aus Kupfer in Kupfersulfatlösung und Zink in Zinksulfatlösung, beide Lösungen durch eine poröse Wand getrennt, besteht. Während das Zink sich auflöst, d. h. in Ionen übergeht, schlägt sich Kupfer nieder, beide Vorgänge sind gleichzeitig und erfolgen nur dann, wenn durch leitende Verbindung zwischen dem Zink und Kupfer die positiven Elektrizitätsmengen, welche das Zink zu seiner Auflösung braucht, von der Kupferelektrode, an welcher sie seitens der Kupferionen abgegeben werden, zur Zinkelektrode gelangen können, wo sie verbraucht werden.

Von grossem Interesse ist das Verhalten der Metalle zum Wasser. Da die Abscheidung des Wasserstoffs aus demselben eine einigermaßen erhebliche Ionisierungstendenz des zersetzenden Metalls voraussetzt, so wird man erwarten müssen, dass die wasserzersetzenden Metalle vermöge dieser Eigenschaft auch sämtlich erheblich dissociierte

---

<sup>1)</sup> Poggendorff, Pogg. 66, 597. 1845.



Hydroxylverbindungen, d. h. starke Basen bilden müssen. In der That ist das allgemein der Fall, indem die Alkalimetalle und die Metalle der alkalischen Erden, welche die Eigenschaft der Wasserzersetzung besitzen, auch die stärksten Basen liefern, welche die Chemie kennt.

Leichter als die Verdrängung aus dem wenig dissociierten Wasser findet die Verdrängung des Wasserstoffs aus den wässerigen Säuren statt, in welchen der Gehalt an Wasserstoffionen viel grösser ist. Die Löslichkeit eines Metalls in Säuren ist im allgemeinen von der Beschaffenheit des Anions ebensowenig abhängig, wie die gegenseitige Verdrängung der Metalle, und zwar aus denselben Gründen. Vorausgesetzt ist hier wie dort, dass es sich um den Übergang des Metalls in Ionen, nicht in andere Verbindungen handelt.

**10. Übergang binärer Stoffe in Elektrolyte.** Bei der Auflösung der salzartigen Stoffe in Wasser oder einem der wenigen anderen Lösungsmittel, in welchen sie elektrolytische Lösungen bilden, hängt der Anteil des Stoffes, der in Ionen verwandelt wird, von der Beschaffenheit beider Ionen und der Temperatur ab. Der Übergang wird leicht und reichlich erfolgen, wenn beiden Ionen grosse Tendenz zukommt; er wird ein Minimum bei Stoffen sein, in welchen beide geringe Tendenz haben, und bei Stoffen mit Ionen verschiedener Tendenz werden die mannigfaltigsten Verhältnisse eintreten.

Man könnte eine einfache Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Ionisierungstendenz beider Ionenbildner, des positiven und negativen, vermuten, dergestalt, dass die resultierende Tendenz dem Produkt beider einzelnen Tendenzen proportional ist, indem sie offenbar gleich Null sein muss, wenn einer der Werte Null wird. Diese naheliegende Vermutung ist leider nur schwierig zu prüfen, da es eigentlich nur zwei Klassen von Elektrolyten mit bequem messbaren Verschiedenheiten der Dissociationsgrade giebt; die eine sind die der Verbindungen des Wasserstoffs, oder die Säuren. Die zweite Klasse von Stoffen mit messbaren Dissociationsgraden ist die der Basen oder Hydroxylverbindungen. Die Salze dagegen sind, wenigstens im Gebiet der der Theorie zugänglichen verdünnten Lösungen, meist so stark dissociiert, dass eine Messung ihrer Dissociationsgrade schwierig oder gar nicht ausführbar ist. Wir haben demnach allerdings für die Kationen und die Anionen je einen Massstab, leider aber weder hier noch dort einen zweiten.

Einen Widerspruch gegen den oben vermuteten Satz bilden die Halogenverbindungen des Zinks, Kadmiums und Quecksilbers, welche relativ wenig dissociiert sind, während ihre Salze mit anderen, namentlich den sauerstoffhaltigen Anionen, die gewöhnliche starke Dissociation

der Salze zeigen, auch wenn diese Anionen mit Wasserstoff viel schwächer dissociierte Säuren bilden, als die Halogene, deren Wasserstoffsäuren zu den stärkst dissociierten gehören.

Zwischen der Fähigkeit, im geschmolzenen Zustande elektrolytisch zu leiten, und der, in wässriger Lösung in Ionen zu zerfallen, besteht ein unzweifelhafter Zusammenhang, indem beide Eigenschaften häufig gleichzeitig vorhanden sind oder fehlen. Dies gilt insbesondere für die Chloride; sämtliche Nichtelektrolyte unter ihnen, wie Zinntetrachlorid und ähnliche, sind unfähig, in wässriger Lösung in Ionen zu zerfallen. Sie reagieren meist mit Wasser unter Bildung anderer Stoffe; so ist in einer Lösung von Zinntetrachlorid, wie Hittorf durch die Überführungszahlen und Thomsen auf thermochemischem Wege nachgewiesen hat, nur Salzsäure und kolloides Zinndioxyd enthalten. Andere nichtleitende Chloride, wie Phosphorchlorid, Borchlorid etc. enthalten überhaupt nicht Stoffe, welche fähig sind Kationen zu bilden.

Auch hier ist indessen eine wichtige Gruppe von Ausnahmen vorhanden: es sind dies die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen oder flüssigen Wasserstoffverbindungen der Halogene und anderer Elemente, welche sämtlich als Flüssigkeiten isolieren, während sie in wässriger Lösung zum Teil ausgezeichnete Leiter bilden.

11. Der Fall c. Auch bei chemischen Vorgängen zwischen Metallen und Halogenen und ähnlichen Stoffen machte sich häufig die Möglichkeit der Ionenbildung als Bedingung des chemischen Vorganges geltend. So ist bekannt, dass völlig trockenes Brom auf viele Metalle nicht einwirkt, während feuchtes es momentan thut; das gleiche gilt für Chlor. Man kann sich den Vorgang so vorstellen, dass beide Stoffe nur in dem Sinne reagieren können, dass sie auf die S. 787 beschriebene Weise Ionen bilden. Die entstandenen Kationen und Anionen bilden dann häufig wieder einen neutralen Körper (ein Salz), welches sich abscheidet; so geht der Vorgang bis zum völligen Verbrauch des einen oder anderen Stoffes vor sich.

Die Wirkung trockener Halogene erfolgt, wenn sie bei niedriger Temperatur nicht stattfindet, im allgemeinen sicher bei einer mehr oder weniger erhöhten; bei einzelnen Zusammenstellungen ist diese Reaktionstemperatur unterhalb der gewöhnlichen. Es liegt hier die Annahme nahe, dass die Einwirkungstemperatur diejenige ist, bei welcher die ersten Ionen sich bilden können, so dass beide Wege, auf welchen Salze (im allgemeinsten Sinne) elektrolytisch leitend gemacht werden können, Auflösung und Erhitzung, auch diejenigen sind, durch welche die Stoffe zur Reaktion gebracht werden. Freilich fehlt diesen Annahmen zur

Zeit noch die Stütze entsprechender Messungen, doch habe ich mit ihnen nicht zurückgehalten, um eben solche experimentelle Prüfungen anzuregen.

**12. Die Ionen  $H^+$  und  $OH^-$  und die chemischen Wirkungen des Wassers.** Eine ganz besondere Stellung nehmen die beiden Ionen des Wassers ein, indem ihre Verbindungen mit anderen Ionen zwei ausgezeichnete Klassen von Salzen (in weiterem Sinne) in der Chemie, die Säuren und die Basen, bilden, während die Verbindungen sämtlicher übrigen Ionen in die einzige Gruppe der Salze im engeren Sinne zusammengeworfen werden. Die gemeinsamen Eigenschaften der Säuren einerseits, der Basen andererseits sind naturgemäss die Eigenschaften ihres gemeinsamen Ions, des Wasserstoffs und des Hydroxyls.

Beide Ionen gehören zu denen, deren Tendenz, sich zu bilden, verhältnismässig gering ist. Es geht dies aus dem Umstande hervor, dass sie, wo beide zusammentreffen, alsbald ihren Ionenzustand aufgeben und in das nahezu nicht dissociierte Wasser übergehen. Dementsprechend sind ihre Verbindungen, die Säuren und die Basen, im allgemeinen weniger dissociiert, als die zugehörigen Salze, in denen der Wasserstoff durch ein anderes Kation, oder das Hydroxyl durch ein anderes Anion ersetzt ist. Auch die Einwirkung, welche die Säuren durch viele Metalle erleiden, indem ihre Wasserstoffionen durch Metallionen ersetzt werden, spricht für leichtes Aufgeben des Ionenzustandes beim Wasserstoff. Die entsprechende Reaktion der Halogene auf Basen findet nicht glatt statt, weil zwischen dem verdrängten Hydroxyl und den Halogenen Nebenreaktionen stattfinden, was zwischen Metallen und Wasserstoff nicht der Fall ist.

Die Verbindung von Wasserstoff- und Hydroxylionen zu Wasser entwickelt Wärme, und zwar 135 K. Man beobachtet diese Reaktion jedesmal, wenn eine (praktisch) völlig dissociierte Säure mit einer völlig dissociierten Basis zusammentrifft. Die Ionen der Säuren seien  $A^+$  und  $H^+$ , die der Base  $B^-$  und  $OH^-$ ; beim Zusammentreffen beider in Lösung bildet sich dissociiertes Salz, d. h. die Ionen  $A^+$  und  $B^-$  bleiben unverändert, und gleichzeitig Wasser, d. h. die Ionen  $H^+$  und  $OH^-$  gehen in neutrales Wasser  $H_2O$  über. Die ganze Wärmetönung besteht daher nur in der Bildung des Wassers aus seinen Ionen. Es ist schon (S. 180 und 201) gezeigt worden, dass die Thatsachen der Thermochemie der Salze gleichfalls mit Notwendigkeit zu dem Schlusse führen, dass die Bestandteile der Salze in den meisten Fällen (wenn das Gesetz von der Thermoneutralität gilt) voneinander unabhängig sind. Abweichungen von der Thermoneutralität wurden bei den Halogenverbindungen des

Kadmiums (S. 317) und Quecksilbers (S. 330) beobachtet; es sind dies auch diejenigen Salze, deren Leitfähigkeit weit unterhalb der der anderen liegt.

Da Wasser bei den meisten chemischen Vorgängen zugegen ist, so kommen seine Ionen oft in Wechselwirkung mit den Ionen vorhandener Salze. Insbesondere wenn ein Ion mit sehr geringer Tendenz vorhanden ist, geschieht es häufig, dass es mit dem entgegengesetzten Ion aus dem Wasser eine neutrale Verbindung bildet, wodurch aus dem Salze freie Säure oder Basis gebildet wird. Man hat derartige Vorgänge früher häufig „Dissociation durch das Wasser“ genannt, indessen ist der Ausdruck wenig passend, und ist gegenwärtig durch den angemesseneren Hydrolyse ersetzt.

So erfolgt beispielsweise bei der Auflösung des Eisenchlorids in Wasser zunächst elektrolytische Dissociation in  $\text{Fe}^{+++}$  und  $3 \text{ Cl}^-$ . Das Ion  $\text{Fe}^{+++}$  gehört aber zu den schwächsten; die Folge ist, dass es zum grossen Teil mit dem Hydroxyl des Wassers zusammentritt, um neutrales  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  zu bilden (welches kolloid gelöst bleibt), während Wasserstoffionen in entsprechender Anzahl an seine Stelle treten, d. h. freie Salzsäure entsteht. Ist auch das Anion schwach, wie z. B. das der Essigsäure, so geht die Zersetzung weiter. Denn indem auch ein Teil der Anionen mit den Wasserstoffionen des Wassers nicht dissociierte Säure bilden, muss nach den im nächsten Buch darzulegenden Gesetzen der Massenwirkung ein weit grösserer Teil der ursprünglich vorhandenen Ionen  $\text{Fe}^{+++}$  und  $3 \text{ C}^2\text{H}^3\text{O}^2$  verschwinden, bevor das Gleichgewicht eintritt.

Ebenso wie das Wasser aus Salzen mit schwachem Kation freie Säure bildet, wirkt es auf Salze mit schwachem Anion unter Bildung freier Base. In diesem Falle befinden sich die Karbonate. Das Ion  $\text{CO}^3$  derselben bildet mit den Wasserstoffionen des Wassers nichtdissociierte Kohlensäure, resp. das Anhydrid derselben  $\text{CO}^2$ , und die Hydroxylionen des Wassers bleiben neben den Kationen übrig, wie bei einer freien Base. Wenn die Base in Wasser löslich ist, wie die Alkalien, erhält man eine alkalisch reagierende Lösung; anderenfalls fällt die Base aus, wie z. B. Eisenoxyd aus der Lösung seines Acetats. Häufig bilden sich auch unter diesen Umständen basische Salze, d. h. solche Salze mehrwertiger Kationen, bei denen eine oder einige Valenzen mit Hydroxyl, die anderen mit einem anderen Ion verbunden sind.

Bei all diesen Erscheinungen ist die Gegenwart des Wassers massgebend. In wasserfreiem Zustande ist Magnesiumkarbonat eine wohldefinierte und beständige Substanz; in wässriger Lösung sind aber die Ionen  $\text{CO}^{3-}$  und  $\text{Mg}^{++}$  nicht im stande, sich zu neutralem  $\text{MgCO}^3$  zu

vereinigen, sondern die Niederschläge, welche man beim Vermischen von Alkalikarbonaten mit Magnesiumsalzen in Lösung erhält, sind basische Salze. Dieser Fall und ähnliche sind mit ganz übereinstimmenden Ergebnissen von H. Rose sehr eingehend untersucht worden<sup>1)</sup>, ohne dass ihm freilich die gegenwärtige Erklärung dieser Erscheinungen zu Gebote gestanden hätte.

Endlich ist auf die heftigen Reaktionen hinzuweisen, welche das Wasser auf solche indifferente Verbindungen ausübt, die einen Bestandteil mit grosser Ionenbildungstendenz enthalten. Die Reaktion besteht regelmässig darin, dass das Ion sich aus dem Bestandteil bildet, während gleichzeitig das entgegengesetzte Ion des Wassers entsteht; die beiden Reste pflegen gleichzeitig aufeinander zu wirken. So geht Kaliumamid,  $\text{KNH}_2$ , mit Wasser alsbald in  $\text{K}^+ + \text{OH}^-$  über, während das Amid mit dem Wasserstoff des Wassers Ammoniak bildet. Ebenso wirkt Phosphorchlorid heftig auf Wasser. Die Chloratome gehen in Ionen über, bilden sich aus dem Wasser ebensoviele Wasserstoffionen, und die der Ladung beraubten Hydroxylreste des Wassers vereinigen sich mit dem Phosphor zu  $\text{PO}_5\text{H}_5$ , welches unter Wasserabspaltung in  $\text{PO}_4\text{H}_3$  übergeht, das seinerseits zum Teil die gewöhnliche elektrolytische Dissoziation erleidet.

Solche Einwirkungen des Wassers erfolgen meist mit um so grösserer Wärmeentwicklung, je einseitiger die Ionenbildenden Stoffe vertreten sind. In den eben erwähnten Beispielen ist beim Kaliumamid nur Material für Kationen, beim Phosphorchlorid nur Material für Anionen vorhanden. Umgekehrt lösen sich die echten Salze, in denen Material für beide Ionen vorhanden ist, vielfach unter Wärmeverbrauch und jedenfalls unter geringerer Wärmeentwicklung auf. Es liegt dies darin, dass die Bildungswärme der ersten Stoffe gering, zuweilen sogar negativ ist, während sie bei der zweiten gross ist. Da gerade bei den Stoffen mit starker Ionisierungstendenz die Bildung der Ionen aus den Elementen mit sehr bedeutender Energieabgabe verbunden ist, tritt diese bei den ersterwähnten Verbindungen mit geringer Bildungswärme bei der mit Ionenbildung verbundenen Reaktion des Wassers ein; im zweiten Falle, wo der Energieverlust im wesentlichen bereits bei der Bildung des festen Salzes stattgefunden hatte, bleiben für den Ionisierungsvorgang nur geringfügige Wärmewirkungen übrig. Man muss sich diese Verhältnisse klar machen, um nicht in die irrtümliche Schwierigkeit zu verfallen, dass gerade die „durch die stärksten Verwandtschaften zusammengehaltenen“

<sup>1)</sup> Pogg. 82, 545. 1851 u. ff.

(d. h. unter erheblichem Energieverlust gebildeten) Stoffe, wie Chlorkalium, besonders leicht und reichlich in wässriger Lösung dissociert werden. Diese Stoffe haben eben den Weg zum energieärmsten und stabilsten Zustande, dem der Ionen, schon im wesentlichen zurückgelegt, während die anderen den entsprechenden Energieverlust erst erleiden müssen. Dies gilt indessen nur, wie erwähnt, für Stoffe mit starker Tendenz; es ist im übrigen keineswegs notwendig, dass der Übergang vom indifferenten Stoff zum Ion stets unter Wärmeentwicklung erfolge.

Stoffe, welche unter Wärmeabsorption oder geringer Wärmeentwicklung gebildet worden sind, sind im Gegensatz zu den oben besprochenen alsdann stabil gegen Wasser, wenn ihre Elemente nicht oder wenig zur Ionenbildung geeignet sind, wie z. B. die meisten Stickstoffverbindungen.

Die hier besprochenen Verhältnisse treffen im grossen und ganzen bei vielen Stoffen zu. Jedoch enthalten die eben durchgeführten Darlegungen noch keine genügende Theorie aller derartigen Reaktionsverhältnisse. Während z. B. nach dem Gesagten zu erwarten wäre, dass Bortrichlorid und Kohlenstofftetrachlorid annähernd gleich heftig auf Wasser reagieren müssten, thut es nur Borchlorid, während das Kohlenstofftetrachlorid nahezu vollkommen indifferent ist. In solchen Unterschieden macht sich die individuelle Natur der einzelnen Verbindungen geltend, welche gleichfalls als ein Faktor in die Bedingungen der Reaktion eintritt, ohne dass sie den für die Ionen gültigen Regeln unterworfen wäre. Es ist dies kein Widerspruch gegen das oben bezüglich der Ionen dargelegte, wenn auch eine erhebliche Komplikation des Problems.

**13. Ein- und mehrwertige Ionen.** Wenn mehrwertige Ionen die Gelegenheit haben, in minderwertige überzugehen, so kann man eine ziemlich allgemeine Neigung bemerken, solche Gelegenheiten zu benutzen. Wenn scheinbar entgegengesetztes stattfindet, so handelt es sich bei genauerer Untersuchung meist um die radikalste Verminderung der Wertigkeit, den Übergang in einen neutralen Stoff.

Um zunächst für die einfachen Fälle der Wertigkeitsverminderung einige Beispiele zu geben, so sei darauf hingewiesen, wie ausserordentlich leicht das zweiwertige Ion  $\text{MnO}^{4-}$  der Manganate in das einwertige isomere Ion  $\text{MnO}^{\cdot-}$  der Permanganate übergeht. Ebenso wirken die dreiwertigen Eisen-, Thalli- und Goldionen als Oxydationsmittel, d. h. sie haben die Tendenz, ihre positiven Ladungen zu verlieren. Das dreiwertige Ion der Phosphorsäure  $\text{PO}^{3-}$  existiert kaum in wässriger Lösung, denn das Trinatriumphosphat besteht in Lösung (S. 195) zum

grossen Teil nicht aus den Ionen  $\text{PO}_4^{4-}$  und  $3\text{Na}^+$ , sondern aus  $\text{HPO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $3\text{Na}^+$ , d. h. es hat freies Natron abgespalten. Eine wässrige Lösung von Phosphorsäure enthält wegen des schwächeren Kations Wasserstoff gar nur die Ionen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{H}^+$ ).

Man kann die Ursache dieser sehr allgemeinen Erscheinung darin suchen<sup>2)</sup>, dass die mehrwertigen Ionen eine entsprechend grössere Menge Elektrizität enthalten. Die zur Ladung eines Ions aufzuwendende Energie wächst aber, wenn an dem Komplex bereits elektrische Ladungen vorhanden sind, mit der Zahl der vorhandenen Ladungen, und dementsprechend nimmt die Tendenz des Ions zu, sich zu entladen, d. h. in ein minderwertiges Ion oder einen neutralen Körper überzugehen.

Dies Prinzip findet auf eine grosse Zahl chemischer Erscheinungen Anwendung. So hat H. Rose schon vor langer Zeit<sup>3)</sup> hervorgehoben, dass, wie er es in der Sprache seiner Zeit ausdrückte, die Metalloxyde um so schwächere Basen sind, je mehr Sauerstoff sie enthalten; so ist z. B. Eisenoxyd eine viel schwächere Base, als Eisenoxydul, Quecksilberoxyd eine schwächere als Quecksilberoxydul. Zinndioxyd und die Sesquioxyde von Kobalt und Nickel haben kaum mehr basische Eigenschaften, während die Monoxyde dieser Metalle wohl charakterisierte Basen sind. Die für jene Zeit naheliegende Erklärung, dass der zunehmende Gehalt an „negativem“ Sauerstoff die basischen oder „positiven“ Eigenschaften vermindere, ist abgesehen von anderen Einwänden schon deshalb gegenwärtig nicht mehr haltbar, weil die mehrwertigen Ionen ebensowenig Sauerstoff enthalten, wie die minderwertigen. Wohl aber enthalten die mehrwertigen Ionen eine entsprechend grössere Elektrizitätsmenge und haben deshalb eine grössere Tendenz, diese zu verlieren. Diese Verhältnisse sind so wirksam, dass es, soviel bekannt, keine starke dreisäurige Basis giebt, von viersäurigen Basen ist überhaupt keine bekannt, welche diesen Namen verdiente. Schwächere mehrsäurige Basen zeigen eine kleinere Sättigungskapazität, als man nach ihrer Formel erwarten sollte; so ist es lange bekannt, dass Harnstoff einsäurig wirkt, obwohl man nach seiner Formel  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  mit zwei symmetrischen Amidresten ihn

<sup>1)</sup> In fester Gehalt, wo es sich nicht um Ionenbildung handelt, sind die drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure ganz leicht substituierbar; das unlösliche Silberphosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ist eine sehr beständige Verbindung, und ebenso das unlösliche Aluminiumphosphat.

<sup>2)</sup> Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 9, 553. 1892.

<sup>3)</sup> Pogg. 96, 443. 1855.

für zweisäurig halten sollte, und ebenso ist Hydrazin,  $\begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ | \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$ , entgegen nahe-  
liegenden Vermutungen, ausgeprägt einsäurig<sup>1)</sup>.

Die gleichen Verhältnisse wirken neben den schon früher (S. 793) dargelegten Einflüssen des Wassers auf die Verminderung der Sättigungskapazität mehrwertiger schwacher Säuren und Basen. Es ist schon erwähnt, dass die dreibasische Phosphorsäure mit Vorliebe in wässriger Lösung ein- oder zweibasisch wirkt. Ebenso existiert von der Schwefelwasserstoffsäure in Lösungen nur das einwertige Ion  $\text{HS}'$ , nicht das zweiwertige  $\text{S}''$ . Die Anhydrosäuren der Orthokieselsäure  $\text{SiO}^4\text{H}^4$  und der Orthoborsäure  $\text{BO}^3\text{H}^3$  sind weitere Beispiele hierfür. Bei den Basen ist vorzugsweise charakteristisch das dreisäurige Wismutoxyd,  $\text{Bi}(\text{OH})^3$ , welches als einwertige Base,  $\text{BiO}(\text{OH})$ , wohldefinierte Verbindungen, wie  $\text{BiOCl}$ , giebt, die den Verbindungen des einwertigen Silbers analog sind. Urantrioxyd, welches seiner Zusammensetzung nach eine sechssäurige Base,  $\text{U}(\text{OH})^6$ , bilden müsste, liefert nur eine zweiwertige,  $\text{UO}^2(\text{OH})^2$ ; ebenso Vanadinpentoxyd statt einer fünfsäurigen eine dreisäurige Basis. Und immer wiederholt sich die Beobachtung, dass diese Erscheinungen nur in wässrigen Lösungen, in denen wir allerdings vorwiegend die Stoffe beobachten, auftreten; die nicht dissociierten festen Stoffe zeigen ganz andere Verhältnisse.

Nur in wenigen Fällen überwiegt die Ionisierungstendenz den Widerstand gegen Häufung der Ladungen. Dieser Fall tritt beim Kupferoxydul ein, welches, mit verdünnten Sauerstoffsäuren behandelt, sich in Cuprisalz und Kupfer verwandelt, entsprechend der Reaktion:  $2\text{Cu}' = \text{Cu}'' + \text{Cu}$ , d. h. zwei Cuproionen geben ein Cupriion und metallisches Kupfer.

Die Stabilität mehrwertiger Verbindungen hängt naturgemäss von der Beschaffenheit beider Ionen ab, indem sie bei gleichem Kation um so geringer wird, je kleinere Tendenz das Anion hat, und umgekehrt. So ist Ferrichlorid in wässriger Lösung noch ziemlich stabil, während beim Ferrijodid die Reaktion  $\text{Fe}''' + 3\text{J}' = \text{Fe}'' + 2\text{J}' + \text{J}$ , d. h. der Übergang des Ferriions in das Ferroion unter gleichzeitiger Umwandlung eines Jodions in gewöhnliches Jod, freiwillig erfolgt. Ganz ähnlich verhalten sich die Halogenverbindungen des Kupfers.

14. Die Rolle des Wassers bei der Bildung der Ionen. Aus den elektrolytischen binären Verbindungen bilden sich die Ionen, wenn diese durch Schmelzen oder durch Auflösen verflüssigt werden. Indessen sind keineswegs alle Lösungsmittel in dieser Richtung gleich wirksam, viel-

<sup>1)</sup> O. Bach, Ztschr. f. ph. Ch. 9, 241. 1892.



mehr nimmt das Wasser eine vor allen Flüssigkeiten ausgezeichnete Stellung in Bezug auf seine Fähigkeit ein, die Ionenbildung zu bewerkstelligen. Neben dem Wasser sind nur wenige Lösungsmittel bekannt, wie die niederen Alkohole, die Salpetersäure, welche gleichfalls im stande sind, den in ihnen gelösten Stoffen die Ionenbildung zu ermöglichen.

Zwischen dem Wasser und den Ionen finden bei der Bildung der letzteren erhebliche Wechselwirkungen statt. Die Neutralisation starker Säuren mit starken Basen, bei welcher, wie oben erörtert, die Vorgänge wesentlich in einer Verbindung von Wasserstoff- und Hydroxylionen zu Wasser beruhen, bringt eine Volumvermehrung von rund 20 ccm (I, 788) mit sich, d. h. wenn es möglich wäre, 1 g Wasserstoff und 17 g Hydroxyl unter Ionenbildung in einem Liter Wasser aufzulösen, so würde das Volum der Lösung trotz der hinzugefügten 18 g Substanz, die als Wasser 18 ccm Raum einnehmen würden, nur 980 ccm betragen. Es finden also zwischen den Wasserstoffionen und dem Lösungswasser Vorgänge statt, welche eine starke Kontraktion verursachen; das gleiche gilt für die Hydroxylionen. Welcher Anteil an der Gesamtkontraktion dem Wasserstoff, und welcher dem Hydroxyl zukommt, lässt sich nicht sagen; doch kann man die ohnedies sehr unwahrscheinliche Möglichkeit, dass das eine Ion unter Ausdehnung, das andere unter um so stärkerer Zusammenziehung auf Wasser wirkt, ziemlich sicher ausschliessen.

Den gleichen Schluss kann man daraus ziehen, dass die Lösungen von Elektrolyten, ausnahmslos bei steigender Verdünnung, wobei die Dissociation zunimmt, Volumverminderungen erfahren. Zwar ist der Schluss ein wenig unsicher, weil auch Nichtelektrolyte oft Kontraktionserscheinungen zeigen, wie z. B. Alkohol und Wasser; doch sind gerade in diesem Falle erhebliche Änderungen im Molekularzustande des gelösten Alkohols mit der Verdünnung durch Gefrierpunktsbeobachtungen nachgewiesen (I, 770).

Ebenso zeigen Salze beim Auflösen im Wasser sehr allgemein eine starke Verminderung des Gesamtvolums, die in einzelnen Fällen, die besonders von Mac-Gregor<sup>1)</sup> untersucht worden sind, so beträchtlich wird, dass das Volum der Lösung geringer ist, als das des in der Lösung enthaltenen Wassers. Dies tritt beispielsweise bei Natriumhydroxyd und Kupfersulfat ein. Zwar lassen Ammoniaksalze, insbesondere Chlorammonium beim Auflösen eine Vermehrung des Gesamtvolums erkennen; da aber die weitere Verdünnung der einmal hergestellten Lösung wieder

<sup>1)</sup> Trans. Roy. Soc. Canada 3, 19. 1890; Ztschr. f. ph. Ch. 9, 231. 1892.

unter Kontraktion erfolgt, die annähernd ebensoviel beträgt, wie bei äquivalenten Lösungen der entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen, so darf man vermuten, dass die bei der Auflösung selbst erfolgende Volumvergrößerung durch eine andere Ursache, als die Ionenbildung bedingt wird. Eine Entscheidung wird sich allerdings schwerlich treffen lassen, bevor in irgend einem Falle die einem einzelnen Ion zukommende Volumänderung gemessen sein wird. Die Hoffnung hierzu ist freilich gering, da wir nicht im stande sind, mit Ionen einer Art allein zu operieren.

Neben den Änderungen des Volums finden Wärmetönungen, Änderungen der Farbe, Lichtbrechung, optische und magnetische Drehung u. s. w. statt, welche indessen weniger unmittelbare Schlüsse als die Volumänderungen gestatten.

Am ehesten lassen sich noch die Wärmetönungen verwerten.

Aus den Begleiterscheinungen bei der Auflösung elektrolytischer Stoffe können wir wahrnehmen, dass die Bildung der Ionen unter solchen Umständen bald unter starker Wärmeentwicklung, wie beim Chlorwasserstoff, bald unter geringerem Wärmeverbrauch, wie bei vielen Salzen, erfolgt. Insbesondere sind diejenigen Stoffe, welche wie Schwefelsäure und die flüssigen Halogenwasserstoffsäuren eine starke Wärmeentwicklung geben, stets solche, welche stark in Ionen zerfallen. Man darf die Regel nicht umkehren, denn obwohl schwach sich dissociierende Stoffe nie bedeutende Wärmeentwicklungen beim Lösen in Wasser geben, so kommen doch Stoffe mit starker Dissociation und geringer Wärmewirkung vor, wie z. B. Chrmsäure und viele Salze.

Es ist eine bekannte Regel, dass Salze, welche sich unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen, mit Krystallwasser krystallisieren; die krystallwasserfreien Salze lösen sich unter Abkühlung. In diesem Falle erfolgt die Ionenbildung aus dem wasserfreien Salz sicher unter Wärmeentwicklung. Die Veränderung, welche der Übergang in den Ionenzustand mit sich bringt, scheint zum Teil in den wasserhaltigen Krystallen fortzubestehen, wie einerseits aus dem Verschwinden der Wärmeentwicklung, andererseits aus dem Umstande hervorgeht, dass einige Eigenschaften der Ionen, insbesondere ihre Farbe, an den wasserhaltigen Krystallen erhalten bleiben. Denn die wasserhaltigen Krystalle haben regelmässig die Farbe ihrer wässrigen Lösungen, während dies bei wasserfreien nicht immer der Fall ist, wie z. B. die lebhaft gefärbten Salze der Platinocyanwasserstoffsäure farblose Lösungen bilden.

Dass derartige krystallwasserhaltige Salze nicht leiten, trotzdem sie Ionen oder etwas den Ionen ähnliches enthalten, ist auf die durch den

krystallinischen Aufbau bedingte Unbeweglichkeit ihrer Teilchen zurückzuführen.

Bestimmteres über die Natur des Vorganges, welcher die Ionenbildung unter dem Einflusse des Wassers bedingt, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Aus dem Umstande, dass eine wässerige Lösung von Schwefelsäure den Gefrierpunkt der Essigsäure in geringerem Grade erniedrigt, als der Gesamtzahl der hinzugefügten Molekeln entspricht<sup>1)</sup>, scheint hervorzugehen, dass die Ionen mit einer Anzahl Wassermolekeln zu einem Ganzen verbunden sind, und dass der Ionenbildungsprozess ein Hydratationsprozess ist. Auch die oben erörterten Volumänderungen lassen sich in diesem Sinne deuten. Zu einer solchen Annahme, die an sich nichts Unwahrscheinliches hat, ist durch Überlegungen anderer Art schon früher G. Ciamician<sup>2)</sup> gekommen. Doch ist in diesem Punkte noch fast alles von der künftigen Forschung zu erwarten.

Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Wasser, unter dessen Einfluss sie sich gebildet haben, ist van der Waals<sup>3)</sup> durch die Anwendung der Prinzipien, welche ihn zur Aufstellung seiner Gasgleichung geführt hatten, auf Flüssigkeitsgemische und Lösungen gelangt. Auf die Einzelheiten der etwas verwickelten Rechnungen kann ich nicht eingehen; er schliesst aus einer Anzahl verschiedener Thatsachen, dass die Grösse, welche die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Molekeln des Wassers ausdrückt, und welche dem Werte  $a$  der erweiterten Gasgleichung entspricht (I, 224), bei elektrolytischen Lösungen einen bedeutenden Wert haben muss. Doch gelang es noch nicht, bestimmte Ergebnisse zu erlangen, die von zunächst noch nicht kontrollierbaren Annahmen frei sind.

Auch eine Arbeit von J. van Laar<sup>4)</sup>, durch welche die Theorie weiter geführt und verallgemeinert wird, ist zu erwähnen. Zu zahlenmässigen Ergebnissen hat sie gleichfalls noch nicht geführt.

**15. Weiteres über mehrwertige Ionen.** Die Tendenz mehrwertiger Ionen in minderwertige überzugehen, oder besser das Ausbleiben der Bildung mehrwertiger Ionen in Fällen, wo die chemischen Verhältnisse diese Bildung gestatten würden, ist bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden entwickelt. Während bei den mehrbasischen anorganischen

<sup>1)</sup> Diese Thatsache ist von S. A. Pickering beobachtet worden. Die Argumente, welche er aus derselben gegen die Dissociationstheorie herzuleiten sucht, sind irrtümlich, wie aus dem im Text gesagten hervorgeht.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 6, 403. 1890.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 215. 1891.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 10, 242. 1892.

Säuren von einfacher Zusammensetzung, welche von dem Maximum der Leitfähigkeit noch entfernt sind, wie phosphorige und Phosphorsäure, schweflige und selenige Säure, die Dissociation des zweiten, resp. dritten Wasserstoffatoms nur äusserst unvollkommen und schwierig erfolgt, was sich praktisch in der Unmöglichkeit zeigt, diese Säuren mit Lakmus alkalimetrisch zu titrieren, so verschwinden diese Unterschiede zwischen dem ersten und zweiten Wasserstoffatom bei mehrbasischen organischen Säuren fast völlig. Bernsteinsäure und Citronensäure sind in Bezug auf ihr erstes Wasserstoffatom viel schwächer dissociiert, als phosphorige und Phosphorsäure, und trotzdem lassen sie sich ganz scharf alkalimetrisch titrieren.

Diese Unterschiede zeigen sich auf das engste mit der Beschaffenheit der betreffenden Ionen verknüpft, und zwar verschwindet die Beeinflussung der zweiten Dissociation durch das Vorhandensein einer ersten umsomehr, je zusammengesetzter das mehrwertige Ion ist, welcher Unterschied mit dem oben gemachten der anorganischen und der organischen Verbindungen zusammentrifft. Man kann für diese Thatsache sich eine hypothetische Anschauung<sup>1)</sup> auf dem Boden der Molekulartheorie bilden, indem man annimmt, wie es schon durch die allgemeinen Verhältnisse gefordert wird, dass die elektrischen Ladungen auf den Ionen lokalisiert sind, und zwar sich an den Stellen befinden, an welchen die Spaltung der elektrolytischen Molekeln in die beiden Ionen erfolgt ist. An den Anionen befindet sich demnach die Ladung dort, wo in der nicht dissociierten Molekel der Wasserstoff ist; Kationen enthalten sie am Orte des Hydroxyls.

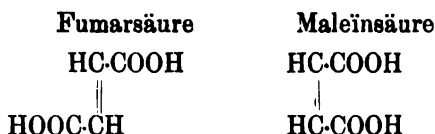
Nun hängt, wenn an einem schon mit einer Ladung behafteten Ion eine zweite entsteht, die dazu erforderliche Energiemenge, da die Elektrizitätsmenge gegeben ist, vom Potential derselben ab, welches seinerseits durch die Entfernung der beiden Elektrizitätsmengen voneinander bestimmt ist. Diese Entfernung darf man als um so grösser voraussetzen, je mehr Atome in der Molekel vorhanden sind, und die Konstitutionsformeln derselben geben, wenn auch kein Mass, so doch einen Anhalt für die Schätzung dieser Entfernungen. Mit diesen hypothetischen Deduktionen treffen nun thatsächlich die oben erwähnten Beobachtungen sehr gut zusammen.

Ein besonders interessantes Beispiel bieten die isomeren Verbindungen Fumar- und Maleinsäure, deren Konstitutionsverschiedenheit durch van't Hoff auf eine räumliche Verschiedenheit in der Anordnung der

---

<sup>1)</sup> Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 9, 553. 892. 1892.

Molekel zurückgeführt worden ist (I, 1145); die nachstehenden Formeln drücken diese Verschiedenheit aus:



Nach den oben dargelegten Erwägungen ist für eine Säure von der Konstitution der Fumarsäure wegen der viel grösseren Entfernung der Säurewasserstoffatome eine viel leichtere Dissociation des zweiten Atoms zu erwarten als bei der Maleinsäure. Stellt man die sauren Salze beider Säuren her, so hat man in verdünnter wässriger Lösung, wo diese

völlig dissociiert sind, die einwertigen Ionen  $\text{HC-COOH}$  und  $\text{HOOC-CH}$   
 $\text{HC-COO}'$  und  $\text{HCOO}'$

und diese spalten sich weiter in die zweiwertigen Ionen  $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^{4-}$  und ein Wasserstoffion. Aus der Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen der sauren Salze dieser Säuren kann man den etwaigen Unterschied in der Dissociation beider Salze erkennen, da die beiden isomeren Ionen gleich schnell wandern, und Verschiedenheiten daher nur durch Unterschiede der Dissociation hervorgebracht werden können. Nachstehende Zahlen zeigen, dass ein beträchtlicher Unterschied vorhanden ist.

|      | Fumarsäure | Maleinsäure |
|------|------------|-------------|
| v    | μ          | μ           |
| 300  | 91.8       | 82.2        |
| 900  | 110.7      | 87.7        |
| 3000 | 151.5      | 100         |
| 6000 | 181.8      | 114         |

Das saure Fumarat leitet viel besser, das einwertige Anion desselben hat also entsprechend den Erwartungen eine viel grössere Dissociation erfahren, als das der Maleinsäure.

Ein weiteres Beispiel ist die Thatsache, dass von den drei Oxybenzoesäuren die Orthoverbindung, die Salicylsäure, sich scharf alkalimetrisch titrieren lässt, während die beiden anderen, die Meta- und die Para-Oxybenzoesäure mehr Alkali braucht, als dem Äquivalent entspricht, und keinen scharfen Übergang zeigt. Es ist mit anderen Worten das phenolische Hydroxyl in der Salicylsäure indifferent, während es in den beiden anderen Säuren eine schwach saure Wirkung ausübt, d. h. eine wenn auch geringe Dissociation des Wasserstoffs erfährt. Ich habe früher vergeblich nach einer Erklärung für dies Verhalten gesucht, bis Betrachtungen der oben erwähnten Art das Verständnis ermöglichten. Bei den neutralen Salzen der drei Säuren ist in den

verdünnten wässrigen Lösungen, um die es sich hier handelt, das Metall durch elektrolytische Dissociation vom Anion abgeschieden. In dem Salicylat befindet sich aber das Hydroxyl in sehr naher Beziehung zum Karboxyl, welches die negative Ladung hat; die Entstehung einer zweiten Ladung am Sauerstoff des Hydroxyls muss somit bei dieser viel schwieriger stattfinden, als bei den beiden anderen Säuren, deren Beziehungen zum Karboxyl weitere sind.

Hierher gehört schliesslich auch die Thatsache, dass die Mellithsäure sich nicht scharf alkalimetrisch titrieren lässt; die alkalische Reaktion tritt ein, bevor sechs Äquivalente Alkali verbraucht sind, und zeigt keinen scharfen Übergang. Alle anderen Karbonsäuren gestatten ein scharfes Titrieren, und zudem ist die Mellithsäure eine sehr starke Säure, was ihre ersten Wasserstoffatome anlangt. Die Ursache ist in diesem Falle in der ungewöhnlich grossen Anzahl negativer Ladungen am Anion der sechsbasischen Mellithsäure zu suchen; während fünf derselben sich noch ohne allzugrosse Schwierigkeit ausbilden, will es bei der sechsten nicht mehr gehen. Im festen, nichtdissociierten Zustande sind die Neutralsalze der Mellithsäure durchaus beständig, wie aus dem Vorkommen der Aluminiumverbindung als Mineral Honigstein ersichtlich ist.

**16. Die elektrische Theorie der chemischen Verwandtschaft.** Der grosse Umfang, in welchem sich die elektrolytischen Verhältnisse als entscheidend für chemische Vorgänge erwiesen haben, legt die Vermutung nahe, dass eine Umbildung und Erneuerung der Theorie von Davy und Berzelius, dass der Zusammenhang der Atome in den Verbindungen auf elektrostatischer Anziehung zwischen den elektrisch geladenen Atomen beruhe, möglich sein müsse. Ein Versuch zu einer derartigen Neubildung ist in der That gemacht worden, und zwar von keinem Geringeren als H. von Helmholtz<sup>1)</sup>, welcher in einer für die Klärung der elektrochemischen Vorstellungen überaus wichtigen Rede über die neuere Entwicklung von Faradays Ideen über Elektrizität eine Skizze einer allgemeinen elektrischen Theorie der chemischen Verbindungen, allerdings mit grosser Reserve, mitgeteilt hat. Zunächst beschränkt er seine Theorie auf die „typischen“ Verbindungen, deren wesentlichen Unterschied von den sogenannten „molekularen“ die Chemiker damals (1881) noch vielfach behaupteten. Gegenwärtig wissen wir, dass die Theorie von der konstanten Valenz, zu deren Aufrechterhaltung die „molekularen“ Verbindungen erfunden waren, sich nicht hat halten lassen, und dass zwischen den letzteren und den typischen Verbindungen kein entscheidender Unterschied sich hat nachweisen lassen.

<sup>1)</sup> Vorträge und Reden, Braunschw. 1884. 2, 313.

Jede Vakanz ist mit einer Einheit positiver oder negativer Elektrizität beladen, dem Faradayschen Gesetz gemäss, und entgegengesetzt geladene Valenzen ziehen sich an, wodurch die chemische Verbindung zu stande kommt. Auch für die elementaren Molekeln wird ein solcher Zusammenhalt angenommen, indem das eine Atom positiv, das andere negativ geladen ist. Ungesättigte Verbindungen mit paarzahligen Lücken würden an diesen eine positive und eine negative Einheit tragen. Ungesättigte Verbindungen mit einer freien Valenz, wie sie bei hohen Temperaturen bestehen, werden als trotz der elektrischen Anziehungen durch die Hitze dissociiert angesehen; sie müssten also freie elektrische Ladungen besitzen. Stickoxyd, welches bei niederen Temperaturen ungesättigt existiert, wird ausdrücklich als eine zur Zeit schwererklärliche Ausnahme anerkannt, doch wird in einem Nachtrage darauf hingewiesen, dass gewisse Atome einzelne schwächere Valenzstellen haben können, an denen die eine Art Elektrizität zwar kräftig festgehalten wird, die andere aber so wenig, dass sie auch ganz loslassen kann. Nimmt man an, dass im Stickstoff die negative Elektrizität von der dritten Valenz stark, die positive schwach festgehalten wird, so kann die ursprünglich entstehende gesättigte Molekel  $O=N-N=O$  sich trennen, indem der Teil mit der negativen Elektrizität die positive Elektrizität des anderen Teils mit sich nimmt, wie es das Schema  $O=N-N=O$  giebt  $O=N$  plus  $\pm N=O$ , wo also ein Stickstoffatom zwei-, das andere ungesättigt vierwertig wäre.

Einer derartigen Ausdehnung der auf elektrochemischem Gebiet beobachteten Beziehungen auf alle Stoffe setzen sich indessen mancherlei Schwierigkeiten entgegen. Wir müssen festhalten, dass wir elektrisch geladene Teilmolekeln oder Ionen nur in elektrolytisch leitenden Körpern kennen. Gase, die sich im Dissociationszustande befinden, sind im allgemeinen nicht Elektrolyte; in meinem Laboratorium ist vergeblich versucht worden, mit Hilfe starker Batterien und empfindlicher Galvanometer eine Leitung durch teilweise dissociiertes Stickstoffhyperoxyd nachzuweisen. Es existieren zwar Angaben darüber, dass bei sehr hohen Temperaturen die dissociationsfähigen Gase leitend werden sollen, indessen sind sie wegen der unter solchen Umständen auftretenden experimentellen Schwierigkeiten nicht sicher<sup>1)</sup>.

Ferner aber liegt folgende Schwierigkeit vor. Wir wissen, dass Molekeln sich ebenso gut aus gleichen, wie aus ungleichen Atomen bilden

<sup>1)</sup> Gasmenge von hoher Temperatur, in welchen chemische Vorgänge erfolgen wie Flammen, leiten wahrscheinlich elektrolytisch (Arrhenius, Wied. 42, 18. 1891). Doch ist über den Chemismus dieser Erscheinungen zu wenig mit Sicherheit bekannt.

können. Wenn bei der Trennung einer Molekel in Atome die beiden Teilstücke verschieden sind, so macht die Annahme keine Schwierigkeit, dass diese verschiedenen Stücke die entgegengesetzten Elektrizitätsmengen haben, welche bei jeder Bildung elektrischer Energie entstehen müssen. Anders wird aber die Sache bei den Molekeln elementarer Stoffe. Wenn eine Molekel Sauerstoff in Atome zerfällt, so kann man bei der vollkommenen Symmetrie, welche man in der Molekel bezüglich beider Atome voraussetzen muss, nicht angeben, welches Atom positiv, und welches negativ werden soll. Beim zweiwertigen Sauerstoffatom könnte man sich allenfalls durch die Annahme helfen, dass jedes Atom eine Einheit positiver und eine negativer Elektrizität enthalte. Ein solches Atom ist aber wieder kein Ion, denn ein Ion ist durch einen Überschuss der einen oder der anderen Elektrizitätsmenge charakterisiert; jenes würde nicht durch eine Potentialdifferenz in Bewegung gesetzt werden, da es vermöge seiner positiven Ladung ebenso stark nach der einen, wie vermöge seiner negativen Ladung nach der anderen Seite getrieben werden würde. Im geschmolzenen Bleioxyd ist aber der Sauerstoff ein Ion, und zwar ein zweiwertiges negatives, wie aus der elektrolytischen Leitfähigkeit des Bleioxyds hervorgeht.

Ganz unmöglich aber wird ein derartiger Ausweg bei den einwertigen Ionen, z. B. beim Chlor. Wäre die Chlormolekel durch die Wechselwirkung derselben elektrischen Ladungen zusammengehalten, welche die Eigenschaften des Chlorions bedingen, so müsste es neben den bekannten, negativen Chlorionen auch positive geben; solche aber sind völlig unbekannt, wie denn kein einziges Element, ja kein einziges Ion, ob elementar oder zusammengesetzt, bekannt ist, welches sowohl als Kation, wie als Anion wirken kann<sup>1)</sup>.

Wir müssen also schliessen, dass wenn thatsächlich der Zusammenhalt der Atome in der Molekel durch elektrische Ladungen bedingt ist, es sich nicht um die Ladungen handeln kann, welche dem Faradayschen Gesetz gehorchen.

Durch dieses Ergebnis wird die gebräuchliche Bezeichnung des Chlors, Sauerstoffs etc. als negativer, des Kaliums, Wasserstoffs etc. als positiver Elemente, welche als letzter Rest der Theorie von Berzelius

<sup>1)</sup> Die schon von Berzelius hervorgehobene Thatsache, dass Stickstoff sowohl zum positiven Pole geht (in der Salpetersäure), wie zum negativen (im Ammoniak), ist damit nicht im Widerspruch, denn Stickstoff ist in keinem der beiden Fälle Ion, sondern nur Bestandteil zweier verschiedener zusammengesetzter Ionen,  $\text{NO}^+$  und  $\text{NH}^+$ : Im Schwefel haben wir sogar ein Element, welches sowohl eine negative Ladung (im  $\text{SH}^+$ ), wie eine positive (in den Ionen der Sulfine, z. B.  $(\text{CH}^+)_2\text{S}^-$ ) tragen kann; immer aber sind es verschiedene Ionen.



sich durch die chemische Nomenklatur bis in unsere Tage hinübergerettet hat, und deren Voraussetzung, dass diese Elemente die bezeichneten elektrischen Ladungen stets mit sich führen, gerade in letzter Zeit vielfältig zu hypothetischen Zwecken in der Stereochemie verwendet worden, ist zweifelhaft, ja hinfällig gemacht. Führt man in das Radikal der Essigsäure ein „negatives“ Chloratom an Stelle eines „positiven“ Wasserstoffatoms ein, so erhält man eine Molekel, welche sich leichter dissociiert, als die Essigsäure. An dem chlorhaltigen Anion bildet sich demnach die negative Ladung des Sauerstoffs, an welchem das Säurewasserstoffatom befindlich ist, leichter aus, als an dem ursprünglichen. Wäre das Chlor an sich negativ, so müsste umgekehrt die negative Ionenladung schwieriger in seiner Anwesenheit entstehen. Diese Verhältnisse sind allgemein; stets wird die Dissociationsfähigkeit der Säuren durch Eintritt der sogenannten negativen Elemente oder Radikale erhöht, im Gegensatz zu dem, was man erwarten müsste, wenn diese freie negative Elektrizitätsmenge mit sich führten. Man muss also eine solche Annahme fallen lassen. Die fraglichen Elemente und Radikale sind nicht „positiv“ oder „negativ“ im Sinne einer vorhandenen elektrischen Ladung. Das Thatsächliche, was durch diese ungeeignete Bezeichnungsweise zum Ausdruck gebracht werden soll, ist die grosse Tendenz dieser Elemente in Ionen überzugehen. Die oben erwähnten Erfahrungen zeigen, dass diese Tendenz auch übertragbar ist, dergestalt, dass in einer Molekel, welche ohnedies Ionen bilden kann, die Ionenbildung erleichtert wird, wenn in den positiven Teil ein Element tritt, welches für sich als Kation bestehen kann, und umgekehrt. Dabei ist zu bemerken, dass die Elektrizitätsmenge des Ions sich im allgemeinen an einem anderen Element ausbildet, als dem fraglichen; es findet somit von seiten dieses eine Art Fernwirkung statt, und im dritten Buche wird nachgewiesen werden, dass diese Fernwirkung verschieden ausfällt, je nachdem der wirksame Substituent sich in näherer oder fernerer Beziehung zum Element befindet, an welchem die elektrische Ladung des Ions haftet. Die Verschiedenheit liegt stets in dem Sinne, dass einer durch die Konstitutionsformel angedeuteten näheren Beziehung der beiden Elemente eine grössere Wirkung entspricht, und umgekehrt.

Diese Elemente mit grosser Ionenbildungstendenz sind somit nicht sowohl negativ oder positiv, als vielmehr negativierend oder positivierend zu nennen; sie bringen keine elektrische Ladung in die Molekel, erleichtern aber die Entstehung einer solchen an einem anderen Atom der Molekel. Wie diese Wirkung anschaulich vorgestellt werden kann, ist eine Frage, deren Beantwortung der Zukunft anheimsteht.

## Siebentes Kapitel. Elektromotorische Kräfte.

1. **Voraussetzungen.** Die elektromotorische Kraft, welche bei der Umwandlung chemischer Energie in elektrische zum Vorschein kommt, ist durch das Faradaysche Gesetz geregelt. Denn da dieses Gesetz für einen gegebenen chemischen Umsatz die von seiten der beteiligten Ionen bewegte Elektrizitätsmenge bestimmt, so ist der Potentialunterschied dieser Elektrizitätsmenge als Quotient der umgesetzten Energiemenge durch die Elektrizitätsmenge gegeben.

Diese Darlegung zeigt, dass man nicht ohne weiteres jedem chemischen Vorgange die Fähigkeit zuschieben darf, elektrische Energie zu erzeugen. Vielmehr ist die Thätigkeit der Ionen eine unumgängliche Voraussetzung für die Entstehung elektrischer Energie aus chemischer, und man darf daher nie die Entstehung von Potentialunterschieden durch chemische Vorgänge annehmen, wenn man nicht die Frage beantworten kann: wo sind die Ionen?

Da man in Erweiterung der Carnotschen Betrachtungen (S. 475) den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auch in der Gestalt ausdrücken kann, dass für jeden Übergang von einem bestimmten Zustande zu einem anderen die maximale Menge der verwandelbaren Energie einen bestimmten Wert hat, welcher von dem Wege unabhängig ist, auf welchem die Umwandlung erfolgt, so ergibt sich die Anwendung auf den Fall der elektrochemischen Energetik dergestalt, dass man das Maximum der durch den chemischen Vorgang erlangten verwandelbaren Energie bestimmen kann, wenn man das Maximum der durch diesen Vorgang erlangbaren elektrischen Energie bestimmt. Da ferner der Maximalertrag an verwandelbarer Energie unter der Bedingung erlangt wird, dass der Vorgang umkehrbar (S. 475) ist, so folgt der Satz: Die aus einem chemischen Vorgange auf umkehrbarem Wege zu erhaltende elektrische Energie ist das Mass der verwandelbaren chemischen Energie des Vorganges.

Die Bedeutung dieses Satzes liegt darin, dass die Faktoren der elektrischen Energie, Potential und Elektrizitätsmenge, sich leicht und genau messen lassen und somit auch eine Messung der entsprechenden chemischen Energie gestatten.

Wir können aber noch einen Schritt weiter gehen. Der Kapazitätsfaktor der elektrischen Energie, die Elektrizitätsmenge, ist vermöge des Faradayschen Gesetzes dem Kapazitätsfaktor der chemischen Energie, der Stoffmenge, proportional. Folglich ist der eben ausgesprochene Satz noch weiter auf die Intensitätsgrössen zu spezialisieren: Das Potential

der auf umkehrbarem Wege aus chemischer Energie zu erhaltenden elektrischen Energie ist das Mass des Intensitätsunterschiedes dieser chemischen Energie<sup>1)</sup>.

Durch diesen Satz wird eine der unzugänglichsten und wichtigsten Grössen der Energetik, der Intensitätsfaktor der chemischen Energie, in allen Fällen der Messung zugänglich, in welchen die umkehrbare Umwandlung der letzteren in elektrische Energie möglich ist. Andererseits ergibt die vorangeschickte Betrachtung ein allgemeines Verfahren, die Potentialunterschiede der aus chemischer Energie entstehenden Elektrizität voraus zu berechnen. Jedesmal, wo es möglich ist, die auf irgend einem anderen umkehrbaren Wege aus einem chemischen Vorgang erzielbare Energie zu messen, ergibt sich das Potential des entsprechenden elektromotorischen Apparates, wenn man die fragliche Energiemenge durch die Zahl der beim Vorgange bewegten Ionen und die Konstante des Faradayschen Gesetzes (S. 585) dividiert.

Die erste Anwendung dieses Satzes ist 1877 von H. von Helmholtz gemacht worden, um aus den Unterschieden des Dampfdruckes die elektromotorische Kraft an Konzentrationsketten zu berechnen<sup>2)</sup>.

**2. Messung elektromotorischer Kräfte.** Mittels des Galvanometers kann man elektromotorische Kräfte messen, indem man die fraglichen Ketten durch einen so grossen Widerstand schliesst, dass der Widerstand der Ketten wie des Galvanometers dagegen verschwindet. Alsdann verhalten sich die Stromstärken und demgemäss die Ausschläge unmittelbar wie die elektromotorischen Kräfte, so dass man bei abwechselnder Messung der zu untersuchenden Kette und eines Normalelements von bekannter elektromotorischer Kraft den Wert jener bestimmen kann. Sind  $i$  und  $i_0$  die Stromstärken und  $\pi$ , resp.  $\pi_0$  die elektromotorischen Kräfte, so ist  $\pi = \pi_0 \frac{i}{i_0}$ .

Man muss ein empfindliches Galvanometer anwenden. Den erforderlichen grossen Widerstand erzeugt man leicht, indem man auf mattgeschliffenem Glase einen starken Bleistiftstrich zieht, und dessen Enden durch aufgespreste Kissen aus Stanniol mit der Leitung verbindet. Durch Verbreitern des Striches oder Nähern der Kissen kann man leicht die gewünschte Grösse des Widerstandes herstellen; alsdann wird der Strich durch einen Überzug von Paraffin geschützt.

Ist man genötigt, grosse Widerstände in der Kette anzuwenden, so dass man nicht sicher ist, ob sie gegen den äusseren Widerstand

<sup>1)</sup> Gibbs, Thermodyn. Studien, S. 390. Deutsche Ausgabe. Leipzig 1892.

<sup>2)</sup> Wied. 3, 201. 1878. — Monatsber. Berl. Ak. Nov. 1877.

verschwinden, so kann man die Kette mit dem Normalelement in einen Kreis schliessen, den Ausschlag ablesen, sodann die beiden im umgekehrten Sinne verbinden und wiederum den Ausschlag bestimmen. Es ist dann

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\pi + \pi_0}{\pi - \pi_0}$$

und daher

$$\pi = \pi_0 \frac{i_1 + i_2}{i_1 - i_2}.$$

Eine andere Methode, vom Widerstande unabhängig zu werden, ist die, den Widerstand gleichsam unendlich gross zu machen, indem man mittels der Kette durch das Galvanometer einen Kondensator ladet. Dann ist die hindurchgehende Elektrizitätsmenge und damit der Galvanometerausschlag einfach der elektromotorischen Kraft proportional. In manchen Fällen kann es zweckmässiger sein, den mittels der Kette geladenen Kondensator durch das Galvanometer zu entladen, was unmittelbar nach der Trennung des Kondensators von der Kette zu geschehen hat. Zur Ausführung dieses prinzipiell sehr guten Verfahrens ist ein empfindliches Galvanometer und ein guter Kondensator von konstanter Kapazität und geringer Nachwirkung erforderlich; letzterer ist ziemlich schwierig zu beschaffen.

Das letzterwähnte Verfahren bildet den Übergang zu den elektrometrischen Methoden, bei welchen gleichfalls kein dauernder Strom, sondern nur eine einmalige Ladung zur Anwendung kommt. Man benutzt das Quadrantelektrometer nach W. Thomson und für kleine elektromotorische Kräfte vorteilhaft das Lippmannsche Kapillarelektrometer, welches ohne grosse Schwierigkeit auf eine Empfindlichkeit von 0.0001 bis zu 0.00001 Volt gebracht werden kann. Die Beschreibung dieses Elektrometers wird weiter unten gegeben werden.

**3. Kompensationsverfahren.** Von Poggendorff<sup>1)</sup> ist eine Methode zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte angegeben worden, welche sehr allgemeiner Anwendung fähig ist. Schliesst man die zu prüfende Kette mit einer entgegengesetzt gerichteten veränderlichen elektromotorischen Kraft in einen Kreis, der ausserdem noch ein Galvanoskop enthält, so wird letzteres keinen Strom anzeigen, wenn beide elektromotorischen Kräfte entgegengesetzt gleich sind.

Die messbar veränderliche elektromotorische Kraft erhält man, wenn man eine konstante Kette von grösserer elektromotorischer Kraft, als die zu messende, durch einen grossen Widerstand schliesst und auf

<sup>1)</sup> Pogg. 54, 180. 1842.

diesem den Punkt sucht, welcher das gleiche Potential wie die zu prüfende Kette hat. Das Schema dieser Anordnung ist in der beistehenden Figur 53 angegeben; E ist die konstante Kette, ab der Widerstand, G das Galvanometer und  $\pi$  die zu prüfende Kette; man bewegt den Kon-

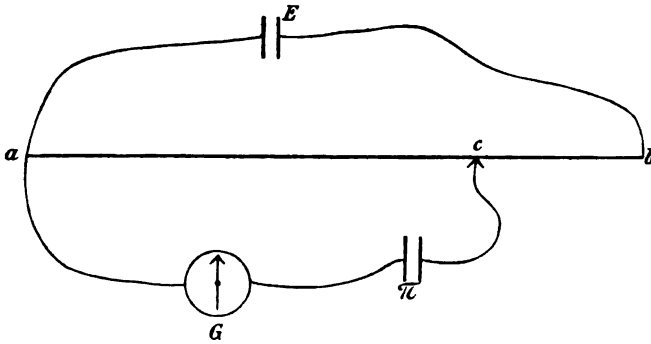


Fig. 53.

takt c so lange zwischen a und b, bis das Galvanometer in Ruhe bleibt. Alsdann verhält sich  $\pi:\pi_0 = ac:ab$ , wo  $\pi_0$  der Potentialunterschied an den Enden des Widerstandes ab ist, und die Strecken ac und ab die Grösse des Widerstandes ausdrücken.

Bei der praktischen Ausführung ergibt sich eine Schwierigkeit daraus, dass geradlinige und gleichförmige Widerstände von einiger-massen erheblichem Betrage schwer zu erlangen sind. Je kleiner aber der Widerstand ab ist, durch welchen das Element E geschlossen wird, um so weniger konstant ist die elektromotorische Kraft dieses Elementes. Handelt es sich um die Messung kleiner elektromotorischer Kräfte (etwa bis 0.1 Volt), so kann man ab aus einem etwa 1 m langen Draht von möglichst grossem Widerstande<sup>1)</sup> herstellen, welchem man beispielsweise noch 9 m desselben Drahtes in aufgewickelter Zustand zufügt. Man hat dann nur ein Zehntel von der elektromotorischen Kraft des konstanten Elementes zur Verfügung, kann dieses aber in 1000 bis 10000 Teile teilen.

In den meisten Fällen, wo grössere elektromotorische Kräfte gemessen werden sollen, kann man sich den Widerstand abc aus zwei übereinstimmenden Widerstandssätzen von 1 bis 1000, resp, 10000 Ohm bilden, die hintereinander geschaltet werden; die Leitung c kommt zwischen beide Widerstandssätze, so dass der erste für ac, der zweite für cb eintritt. Man entfernt nun aus beiden Widerstandssätzen die

<sup>1)</sup> „Manganin“ von 0.1 mm Stärke hat auf 1 m etwa 50 Ohm.

Stöpsel so, dass die Gesamtsumme der eingeschalteten Widerstände stets gleich 1000, resp. 10000 Ohm ist; dann wird an der Ableitungsstelle c ein Potential  $\pi$  bestehen, welches sich zu dem an den Enden des ganzen Widerstandes  $\pi_0$  verhält, wie der in ac gezogene Widerstand zu der Summe der in ac und in cb gezogenen Widerstände, nämlich 1000, resp. 10000. Praktisch führt man dieses Verfahren am einfachsten so aus, dass man zuerst aus einem der Widerstandssätze sämtliche Stöpsel entfernt und in dem anderen sämtliche behält; beim Kompensieren setzt man dann jeden Stöpsel, welchen man auf der einen Seite entfernt, an die entsprechende Stelle des anderen Widerstandssatzes, wodurch die Bedingung der konstanten Summe erfüllt bleibt.

Mit geringeren Mitteln erreicht man endlich nahezu dasselbe, wenn man die konstante Kette durch einen Widerstand von  $9 \times 100$  plus  $10 \times 10$  Einheiten schliesst. Von der Stelle ausgehend, wo die Hunderter und Zehner aneinander grenzen, kann man einerseits in Stufen von je einem Hundertstel, andererseits in Stufen von je einem Zehntel des gesamten Potentialunterschiedes  $\pi_0$  fortschreiten, und somit jeden Wert des Potentials zwischen Null und  $\pi_0$  in Intervallen von  $0.01 \pi_0$  erhalten. Man sucht zwei um  $0.01 \pi_0$  verschiedene Werte auf, von denen der eine grösser, der andere kleiner als der zu kompensierende Wert  $\pi$  ist, und bestimmt die Bruchteile dieses Intervalls aus den entsprechenden Ausschlägen des Galvanometers.

In vielen Fällen ist es nicht erwünscht, in der zu prüfenden Kette einen Strom zu stande kommen zu lassen. Alsdann kann man das Kompensationsverfahren in der Gestalt benutzen, dass man statt des Galvanometers ein Elektrometer einschaltet; im übrigen bleibt das Verfahren genau dasselbe. In diesem Fall, wo das Elektrometer nur als Nullinstrument, oder für sehr kleine Ausschläge dienen soll, lässt sich das Lippmannsche Kapillarelektrometer zweckmässig anwenden. Eine sehr einfache und leicht herzustellende Form desselben, welche sich in meinem Laboratorium seit Jahren gut bewährt hat, ist beistehend abgebildet<sup>1)</sup>: sie gewährt leicht eine Genauigkeit von etwa 0.001 Volt.

Die Empfindlichkeit der Methode lässt sich weiter durch Einschaltung eines Kondensators mit beweglicher Belegung steigern.

Man schaltet neben das Elektrometer zwischen a und  $\pi$  den Kondensator derart, dass eine Platte mit a, die andere mit  $\pi$  verbunden ist. Nachdem die Kompensation annähernd erreicht ist, trennt man  $\pi$  ab, während der Kondensator mit dem Elektrometer verbunden bleibt

<sup>1)</sup> Die Beschreibung siehe Ztschr. f. ph. Ch. 5, 471. 1890.

und trennt dann die Platten. Dadurch steigt das eventuell noch übrige kleine Potential um einen Betrag, der von der Verstärkungszahl des Kondensators abhängig ist, und das Elektrometer zeigt einen entsprechenden Ausschlag. Man verändert alsdann die Kompensation, bis der Ausschlag bei einer Wiederholung des Verfahrens Null wird, oder interpoliert den Wert aus zwei Messungen, die den Nullwert einschliessen.

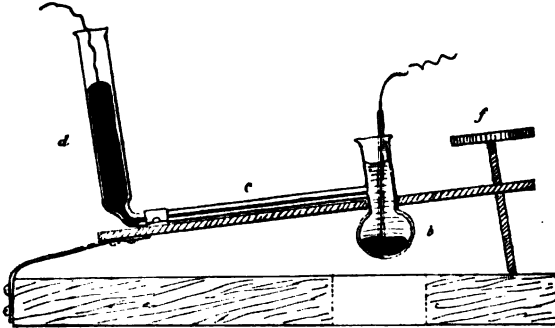


Fig. 54.

Dieses Verfahren lässt sich nur bei Elektrometern von geringer Kapazität, wie dem von W. Thomson oder Hankel, anwenden. Bei dem Lippmannschen Elektrometer ist es wegen dessen bedeutender Kapazität von geringer Wirkung.

**4. Normalelemente.** Da die vorstehend geschilderten Methoden sämtlich auf einen Vergleich zweier elektromotorischer Kräfte hinauslaufen, so ist es von grosser Bedeutung, elektromotorische Kräfte von bestimmtem Betrage herstellen und aufbewahren zu können. Diese Aufgabe ist zuerst von L. Clark durch Konstruktion des nach ihm benannten Elements gelöst worden.

Um ein solches Normalelement herzustellen, bringt man in ein am Boden mit eingeschmolzenem Platindraht versehenes Gefäss von der Gestalt einer kurzen Probierröhre zunächst etwas reines Quecksilber, sodann Merkursulfat,  $\text{Hg}^2\text{SO}^4$ , welches mit gesättigter Zinksulfatlösung befeuchtet ist, ferner einen Brei von Zinksulfatkrystallen und gesättigter Zinksulfatlösung und schliesslich einen in einem Kork befestigten amalgamierten Zinkstab, welcher bis in die Nähe des Merkursulfats geschoben wird und von dem Zinksulfatgemenge umgeben ist. Der Kork wird am besten vorher mit Paraffin getränkt und so tief in das Gefäss gesenkt, dass oben noch etwas freier Raum nachbleibt, welchen man mit geschmolzenem Paraffin oder Harz ausfüllt. Nach einigen Tagen krystallisieren die Zinksulfatkrystalle zu einer so festen Masse zusammen, dass

man das Element umkehren kann, ohne dass das Quecksilber seinen Ort verlässt.

Ein solches Element hat die elektromotorische Kraft  $1.438 - 0.0010$  ( $t - 15^\circ$ ) legale Volt, d. h. es würde durch einen Widerstand gleich dem eines Fadens von 106 cm Quecksilber im Querschnitte von einem Quadratmillimeter bei  $0^\circ$  geschlossen, welches 1.1181 mg Silber in der Minute ausscheidet. Nun ist gegenwärtig ziemlich unzweifelhaft, dass das legale Ohm um 0.3 cm Quecksilber zu klein ist; dementsprechend ist auch das legale Volt in demselben Verhältnis zu klein definiert, und die elektromotorische Kraft des Clarkelements ist auf  $1.434 - 0.0010$  ( $t - 15^\circ$ ) wahre Volt zu setzen. Da eine allgemeine Regelung dieser Beziehungen bevorsteht, wird man sich zweckmässig einstweilen des legalen Volt bedienen, indem ohnedies die Verschiedenheit von 0.3 Prozent zwischen beiden Werten für die uns beschäftigenden Aufgaben noch nicht ernstlich in Frage kommt.

Das Clarksche Normalelement hat den Nachteil eines sehr grossen Temperaturkoeffizienten, welcher teilweise dadurch bedingt ist, dass die Löslichkeit des Zinksulfats sich stark mit der Temperatur ändert. Auch nimmt es die zu jeder Temperatur gehörige elektromotorische Kraft nur langsam an, so dass es ratsam ist, es in ziemlich kleinen Abmessungen auszuführen. Endlich gestattet es nur Ströme bis etwa 0.0001 Amp., ohne seine elektromotorische Kraft merklich zu ändern, bei stärkerer Beanspruchung nimmt diese ab, doch „erholt“ sich das Element im Ruhezustande wieder.

Infolge dieser Eigenschaften kommt in neuerer Zeit vielfach ein von Gouy<sup>1)</sup> angegebenes Normalelement zur Anwendung, welches aus Quecksilber, Quecksilberoxyd, Zinksulfatlösung von 10 Prozent und amalgamiertem Zink besteht. Seine elektromotorische Kraft beträgt  $1.390 - 0.0002$  ( $t - 12^\circ$ ), und sein Temperaturkoeffizient ist, wie man sieht, ganz bedeutend kleiner. Die Urteile über die Konstanz dieses Elements lauten günstig.

Endlich ist es häufig sehr angenehm, die elektromotorische Kraft von gerade 1 Volt zur Verfügung zu haben. Man erreicht dies durch Herstellung einer Kette aus Quecksilber, Kalomel, Zinkchloridlösung von 1.409 spezifischem Gewicht und amalgamiertem Zink<sup>2)</sup>. Der Temperaturkoeffizient einer solchen Kette ist sehr klein, 0.00007 Volt pro Grad. Da es etwas schwer hält, genau die richtige Konzentration zu treffen,

<sup>1)</sup> Journ. de Phys. 7, 582. 1888.

<sup>2)</sup> W. Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 1, 406. 1887.

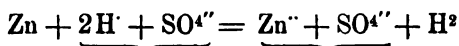


wird man ein derart hergestelltes Ein-Volt-Element mit einem Normal-element nach Clark oder Gouy vergleichen und die etwa vorhandene Abweichung vom Sollwert in Rechnung bringen. Der Vergleich muss einige Tage nach der Herstellung vorgenommen werden, da die elektromotorische Kraft erst nach dieser Zeit konstant ist; weiterhin bleibt sie jahrelang unveränderlich, wenn man für luftdichten Verschluss gesorgt hat.

**5. Voltasche Ketten.** Wir wollen jede Anordnung, durch welche aus chemischer Energie elektrische erhalten wird, kurzweg eine Kette nennen. Die Ketten lassen sich einteilen in konstante und inkonstante, und die konstanten Ketten weiterhin in umkehrbare und nicht umkehrbare.

Die Bedingung, dass eine Kette konstant sei, ist dadurch gegeben, dass der chemische Vorgang in der Kette während der Dauer der Umwandlung der chemischen Energie in elektrische, oder kurz gesagt während des Stromschlusses derselbe bleibt. Es handelt sich zur Erfüllung dieser Bedingung einfach darum, die durch die chemischen Vorgänge in der Kette verbrauchten Stoffe rechtzeitig zu ersetzen. Daraus geht hervor, dass die Erzielung konstanter Elemente schliesslich eine rein technische Aufgabe ist.

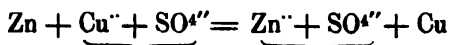
Den Vorwurf der Inkonstanz macht man vor allen Dingen dem Voltaschen Element, welches aus Zink, verdünnter Schwefelsäure und Kupfer (ev. Silber, Platin oder einem ähnlichen Metall) besteht. Da der chemische Vorgang einfach die Verdrängung des Wasserstoffs durch Zink ist, der Formel



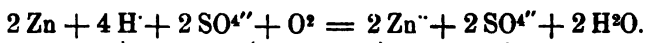
entsprechend, so muss man erwarten, dass das Element konstant ist, solange Zink und Schwefelsäure vorhanden ist. Nun findet man aber regelmässig die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes unmittelbar nach seiner Zusammenstellung viel höher, als nach einigem Stromschluss. Beim Stromschluss sinkt die elektromotorische Kraft auf ein Minimum von etwa 0.8 Volt, auf welchem es verbleibt; wird der Strom unterbrochen, so steigt nach einiger Ruhe die elektromotorische Kraft wieder an, um beim Stromschluss bald auf das frühere Minimum zu sinken.

Die Ursache dieser Erscheinungen liegt darin, dass in den ersten Augenblicken der chemische Vorgang nicht der vorausgesetzte ist. Das in die Schwefelsäure gesenkte Kupfer ist mit einer minimalen Oxydschicht überzogen, die sich in der Schwefelsäure löst; solange die auf

diese Weise entstandenen Kupferionen vorhanden sind, geht der Vorgang



vor sich, dem ein anderer Potentialunterschied entspricht. Ferner ist in der Schwefelsäure Sauerstoff absorbiert, und aus der Luft tritt stets welcher hinzu; hierdurch wird der chemische Vorgang wieder anders, nämlich



Infolge der grossen Elektrizitätsmengen, welche mit äusserst geringen Stoffmengen verbunden sind, genügen analytisch nicht nachweisbare Spuren der fremden Stoffe, um anfänglich einen anderen Vorgang, als den schliesslichen, und demnach ein anderes Potential, als das dem Hauptvorgang entsprechende hervorzurufen. Das Mittel, solche Störungen zu beseitigen, ist, durch Stromschluss die störenden Stoffe zu verbrauchen.

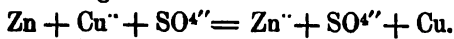
Ein zweiter Fall, in welchem eine Kette inkonstant wird, tritt ein, wenn durch den chemischen Vorgang eine Elektrode verändert wird, und das Mittel, solche Ketten konstant zu halten, ist, die Elektrode von vornherein in der Gestalt anzuwenden, in welcher sie beim Stromschluss erscheint. In diesen Fällen hat man es also wie im vorigen mit Ketten zu thun, welche durch den Stromschluss in andere übergehen, und dies mag als allgemeine Definition der inkonstanten Ketten gelten.

**6. Umkehrbare Ketten.** Eine für die Theorie wie für die Praxis gleich wichtige Rolle spielen die umkehrbaren<sup>1)</sup> Ketten. Sie sind dadurch charakterisiert, dass sich ihre elektromotorische Kraft nicht ändert, wenn man durch sie einen Strom von entgegengesetzter Richtung leitet. Diese Bedingung ist nach dem vorangegangenen identisch mit der, dass sich unter diesen Umständen, also bei entgegengesetzter Bewegung der Ionen in der Kette, die Beschaffenheit der Elektroden nicht ändert. Dies wird erzielt, wenn das Ion, welches aus dem Metall der Elektrode entsteht, im Elektrolyt, welcher die Elektrode berührt, von vornherein vorhanden ist. Umkehrbare Ketten sind demnach solche, deren Elektroden von Salzen des Elektrodenmetalls umgeben sind. Die Salze können gelöst oder (praktisch) unlöslich sein; im ersten Falle werden die Bewegungen der Elektrizitätsmengen wesentlich durch Bewegungen der Kationen bewirkt, im zweiten Falle, wo man sorgen muss, dass das Anion des unlöslichen Salzes in Gestalt eines anderen Salzes in gelöstem Zustande zugegen ist, sind die Anionen die beweglichen Träger. Nernst,

<sup>1)</sup> Der hier benutzte Begriff der Umkehrbarkeit steht mit dem der umkehrbaren Vorgänge im thermodynamischen Sinne in naher Beziehung.

welcher beide Fälle zuerst in Bezug auf diesen Punkt unterschieden hat<sup>1)</sup>, nennt die Elektroden im ersten Falle umkehrbar in Bezug auf das Kation, im zweiten umkehrbar in Bezug auf das Anion; anschaulicher wäre es vielleicht, sie Elektroden mit beweglichem Kation, resp. Anion zu nennen.

Ein Beispiel solcher umkehrbarer Ketten ist die Daniellsche aus Zink in Zinksulfat und Kupfer und Kupfersulfat. Der chemische Vorgang besteht in der Auflösung des Zinks unter Abscheidung des Kupfers und wird durch die Gleichung veranschaulicht:



Keht man den Strom um, so erfolgt der durch die rückwärts gelesene Gleichung ausgedrückte Vorgang. Beide Elektroden sind solche mit beweglichem Kation.

Ein Beispiel einer umkehrbaren Kette mit zwei Elektroden verschiedener Art ist die Kette von Helmholtz: Zink, Zinkchlorid; Quecksilberchlorür, Quecksilber. Der Vorgang ist, wenn man das Quecksilberchlorür als spurenweise gelöst ansieht (welche Annahme wohl notwendig gemacht werden muss):



Die Zinkelektrode ist eine mit beweglichem Kation, die Quecksilber-elektrode eine mit beweglichem Anion.

Eine umkehrbare Kette, in welcher beide Elektroden solche mit beweglichem Anion sind, wäre z. B. eine Kombination mit Zink, Zinkkarbonat, Silberkarbonat, Silber. Um einen Strom aus dieser Kette zu erhalten, müsste noch als Hilfselektrolyt ein gelöstes Karbonat, etwa Natriumkarbonat, benutzt werden.

Einen zweiten Typus solcher Ketten erhält man, wenn man die unlöslichen Salze mit gleichem Kation, aber verschiedenem Anion wählt; alsdann werden die Elektroden gleich. Ein Beispiel ist Silber, Silberbromid, Silberchlorid, Silber, wobei zwei Hilfselektrolyte, ein gelöstes Bromid mit der ersten, ein gelöstes Chlorid mit der zweiten Elektrode, in Anwendung zu bringen sind.

**7. Theorie der umkehrbaren konstanten Ketten.** Die einfachste Annahme, welche von Helmholtz und William Thomson gemacht worden war, dass in den konstanten umkehrbaren Ketten die freiwerdende chemische Energie sich ohne Rest in elektrische Energie umsetze, hat sich, wie früher (S. 555) dargelegt, als irrig erwiesen. Eine Theorie, welche die Abweichungen von dieser Beziehung mit dem Einflusse der

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch 4, 149. 1889.

Temperatur auf die elektromotorische Kraft in Zusammenhang bringt, ist zuerst von W. Gibbs<sup>1)</sup> im Jahre 1878 aufgestellt worden; später (1882) ist Helmholtz<sup>2)</sup> unabhängig von Gibbs auf die gleiche Formel gelangt. Aus den allgemeinen Sätzen der Energetik lässt sie sich folgendermassen ableiten.

Es sei eine Kette gegeben, in welcher vermöge des Stromdurchganges eine Wärmemenge  $q$  entwickelt oder absorbiert wird, wenn ein Äquivalent der beteiligten Ionen seine Bewegungen ausgeführt hat. Wir sorgen durch Umgebung der Kette mit einem Mittel von konstanter Temperatur dafür, dass die Temperatur der Kette sich nicht ändert; dann wird, wenn sich in der Kette Wärme entwickelt, die Wärmemenge  $q$  austreten, im umgekehrten Falle eintreten. Im ersten Falle wird also die Wärmemenge  $q$  als Verlust negativ, im zweiten als Gewinn an Energie positiv zu rechnen sein. Die Kette habe die elektromotorische Kraft  $\pi$ , und die mit einem Äquivalent eines beliebigen Ions verbundene Elektrizitätsmenge (96540 Coul. für ein Grammäquivalent) werde der Kürze wegen mit  $\epsilon_0$  bezeichnet.

Wir denken uns das Potential  $\pi$  der Kette durch ein entgegengesetztes  $-\pi$  kompensiert. Soll das Gebilde in Bezug auf Wärme und chemische Energie im Gleichgewicht sein, so muss bei einer virtuellen Änderung die Änderung der Wärmeenergie der elektrischen Energie gleich sein. Die erste ist gleich  $(s_2 - s_1)dT$ , wo  $s_1$  die Entropie im Anfangszustande,  $s_2$  dieselbe im Endzustande bedeutet, und die andere ist  $(\epsilon_2 - \epsilon_1)d\pi$ , wo  $\epsilon_2 - \epsilon_1$  die durch die Kette gegangene Elektrizitätsmenge bedeutet. Beide sind proportional, denn die Änderung der Entropie  $s_2 - s_1$  ist gleich der der Kette zugeführten Wärmemenge  $q$ , dividiert durch die absolute Temperatur  $T$ , und  $q$  ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge  $\epsilon_2 - \epsilon_1$ , die wir auf ein Grammäquivalentgewicht des Metalls beziehen und kurz mit  $\epsilon_0$  bezeichnen wollen, proportional.

Wir haben demnach die Gleichung

$$\epsilon_0 d\pi = (s_2 - s_1)dT = \frac{q}{T}dT.$$

Durch Umformung erhalten wir hieraus

$$q = \epsilon_0 T \frac{d\pi}{dT},$$

welches die gesuchte Gleichung ist.

Man kann dieselbe Gleichung auch durch Betrachtung eines Kreislaufes erhalten. Da eine derartige Beweisführung sich mehr den bisher

<sup>1)</sup> Thermodynamische Studien, S. 397. Leipzig 1892.

<sup>2)</sup> Ges. Abh. II, 961. Sitzungsber. Berl. Ak. Febr. 1882.

üblichen Methoden anschliesst, so soll sie gleichfalls mitgeteilt werden, wodurch sich das Wesen derartiger Ableitungen aus dem zweiten Hauptsatze deutlicher darstellen wird. Gleichzeitig tritt die grössere Unmittelbarkeit der eben gegebenen, auf dem Prinzip der virtuellen Energien beruhenden Ableitung deutlich zu Tage.

Wir denken uns folgenden Kreislauf durchgeführt. Die Kette werde von der Temperatur  $T$  auf  $T + dT$  gebracht, wobei die elektromotorische Kraft auf  $\pi + d\pi$  steigt, und es werde der Strom geschlossen, bis die Elektrizitätsmenge  $\varepsilon_0$  durchgegangen ist, wobei die Wärmemenge  $q + dq$  aufgenommen wird, die entstandene elektrische Energie beträgt  $\varepsilon_0(\pi + d\pi)$ . Dann werde die Kette auf  $T$  abgekühlt und die Elektrizitätsmenge  $\varepsilon_0$  in umgekehrter Richtung durch die Kette geschickt, wodurch nach der Voraussetzung, dass die Kette umkehrbar sei, alles wieder auf den früheren Zustand gebracht und der Kreislauf geschlossen ist. Dabei wird die elektrische Energie  $\varepsilon_0\pi$  verbraucht und die Wärme  $q$  entwickelt. Bei dem Kreislauf ist demnach die Wärmemenge  $dq$  in die elektrische Energie  $\varepsilon_0 d\pi$  verwandelt worden.

Nun verhält sich (S. 482) die in andere Energieformen umsetzbare Wärme zur gesamten von der Temperatur  $T + dT$  auf  $T$  gebrachten Wärmemenge wie  $dT$  zu  $T$ , und wir haben demnach

$$\frac{dT}{T} = \frac{dq}{q} = \frac{\varepsilon_0 d\pi}{q},$$

oder

$$q = \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}.$$

Die beim Durchgang der Elektrizitätsmenge  $\varepsilon_0$  aufgenommene Wärmemenge  $q$  ist nun nicht gleich der elektrischen Energie  $\varepsilon_0\pi$ , sondern es ist mit dem elektrischen Vorgange untrennbar ein chemischer verknüpft, welcher gleichzeitig Energie liefert. Nennen wir diese, die Reaktionswärme des entsprechenden chemischen Vorganges,  $E_c$ , so ist wenn die elektrische Energie  $\varepsilon\pi$  gleich  $E_e$  gesetzt wird,  $q = E_e - E_c$ , und wir haben

$$E_e = E_c + \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}.$$

Die elektrische Energie der Kette ist gleich der chemischen Energie derselben plus einem Korrektionsgliede, welches der absoluten Temperatur und dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft der Kette proportional ist. Ist dieses Korrektionsglied positiv, d. h. erhöht die Kette ihre elektromotorische Kraft mit der Temperatur, so ist  $E_e > E_c$ , die elektrische Energie ist grösser, als die chemische, und die

Kette nimmt Wärme auf, wenn sie in einer Umgebung von konstanter Temperatur thätig ist. Umgekehrt ist  $E_c < E_c^0$ , die Kette entwickelt Wärme, wenn der Temperaturkoeffizient negativ ist. Letzteres ist der häufigere Fall.

Dividieren wir die Gleichung durch  $\epsilon$ , so ist, da  $E_c = \epsilon \pi$

$$\pi = \frac{E_c}{\epsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT}.$$

Die Grösse  $\frac{E_c}{\epsilon_0}$  ist die aus der chemischen Energie unter der Voraussetzung der vollständigen Umwandlung berechnete elektromotorische Kraft. Sie ist der wirklichen elektromotorischen Kraft  $\pi$  nur gleich, wenn  $\frac{d\pi}{dT} = 0$ , d. h. wenn die Kette ihre elektromotorische Kraft nicht mit der Temperatur ändert. Ausserdem ist  $\pi$  kleiner oder grösser, als  $\frac{E_c}{\epsilon_0}$ , je nachdem  $T \frac{d\pi}{dT}$  negativ oder positiv ist.

8. **Diskussion.** Hat  $T \frac{d\pi}{dT}$  ein negatives Zeichen, so kann man eine Temperatur  $T$  finden, bei welcher  $\frac{E_c}{\epsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT}$  gleich Null, d. h. die wirkliche elektromotorische Kraft gleich Null ist, während  $\frac{E_c}{\epsilon_0}$ , und somit  $E_c$ , die Reaktionswärme, einen positiven Wert hat<sup>1)</sup>. Bei noch höherer Temperatur kehrt sich das Zeichen von  $\pi$  um, und wir haben eine Kette, deren freiwillig verlaufender chemischer Vorgang unter Wärmeverbrauch erfolgt; wird zudem noch die elektrische Energie ausgenutzt, so muss die Kette sowohl für diese, wie für den zugehörigen chemischen Vorgang Wärme aufnehmen. Hierbei ist allerdings angenommen, dass die Reaktionswärme  $E_c^0$  und der Temperaturkoeffizient  $\frac{d\pi}{dT}$  von der Temperatur wenigstens insofern unabhängig sind, als sie innerhalb des betrachteten Gebietes ihr Zeichen nicht ändern.

Bei ständig abnehmender Temperatur wird  $T \frac{d\pi}{dT}$  kleiner, um beim absoluten Nullpunkt in Null überzugehen. Alsdann ist die chemische Energie gleich der elektrischen. Es kann in der That kein Unterschied zwischen beiden bestehen, da beim absoluten Nullpunkt keine Wärme existiert, also weder welche entstehen, noch verbraucht werden kann.

<sup>1)</sup> Wir haben den chemischen Vorgang in dem Sinne gerechnet, dass er Wärme entwickelt.

Das letztere Ergebnis gilt auch für den Fall, dass  $\frac{d\pi}{dT}$  positiv ist.

Bei steigender Temperatur wird aber in diesem Falle der Unterschied zwischen der chemischen und der elektrischen Energie immer grösser und der Anteil der bei der Arbeit der Kette aufgenommen und in elektrische Energie umgewandelten Wärme immer beträchtlicher. Bei unbegrenzt hoher Temperatur verschwindet die chemische Energie völlig neben der thermischen, und der chemische Vorgang bestimmt nur eine Beziehung zwischen der bewegten Elektrizitätsmenge und der verbrauchten Substanzmenge.

Eine unter solchen Umständen arbeitende Kette würde also einfach die aufgenommene Wärmeenergie in elektrische verwandeln, und die chemische Energie des Vorganges käme nur als kleines Korrektionsglied in Betracht. Dieser Fall bietet eine bemerkenswerte Analogie mit dem der Gase, denn diese haben (S. 32) die Eigenschaft, die ihnen bei konstanter Temperatur zugeführte Wärme vollkommen in Volumenergie oder äussere Arbeit zu verwandeln. Auch das Korrektionsglied fehlt nicht; es ist die von der Wechselwirkung der Molekeln herrührende Energie, die Grösse  $\frac{a}{v^2}$  der Formel von van der Waals, deren Einfluss mit wachsendem Volum verschwindet. Und schliesslich würde ebenso wie bei Gasen der Betrag der Energie von der Natur der Stoffe unabhängig werden, indem der Kapazitätsfaktor, die Elektrizitätsmenge, es ist.

In Formeln gestalten sich diese Überlegungen folgendermassen. Wächst  $T$  unbegrenzt, so verschwindet  $\frac{E_c}{\varepsilon}$  neben  $T \frac{d\pi}{dT}$ , und die Gleichung reduziert sich auf die Gestalt

$$\pi = T \frac{d\pi}{dT} \text{ oder } \frac{d\pi}{\pi} = \frac{dT}{T}.$$

Integriert man, so folgt

$$\ln \pi = \ln T + \ln k,$$

wo  $\ln k$  die Integrationskonstante ist, oder

$$\pi = kT.$$

Es ist also schliesslich die elektromotorische Kraft proportional der absoluten Temperatur, ganz ebenso, wie bei Gasen der Druck der absoluten Temperatur proportional ist, konstante Kapazitätsfaktoren (Elektrizitätsmenge und Volum) beiderseits vorausgesetzt.

Auf diesen Grenzfall laufen auch die Ketten mit negativem Temperaturkoeffizienten hinaus. Denn oberhalb der eben erwähnten charakteristischen Temperatur kehrt das Zeichen von  $\pi$  sich um,  $\pi$  und  $\frac{d\pi}{dT}$

haben daher gleiches Zeichen, und die oben gezogenen Schlüsse gelten auch hier.

Beide Arten von Ketten verhalten sich daher in den extremen Temperaturgebieten gleich, indem sie bei fallender Temperatur sich der Gleichheit von chemischer und elektrischer Energie, und bei steigender Temperatur der Unabhängigkeit beider Energien annähern. Ihre Verschiedenheit beruht darin, dass bei steigender Temperatur die Ketten mit negativem Temperaturkoeffizienten ihre elektromotorische Kraft erst verkleinern, bis diese durch Null gehend ihr Zeichen in Bezug auf die Reaktion wechselt. Bei dieser Temperatur kehrt sich die freiwillig verlaufende Reaktion um, indem unter dem Zwang der umgekehrten Potentialdifferenz statt der unter Wärmeentwicklung erfolgenden<sup>1)</sup> die unter Wärmeabsorption vor sich gehende Reaktion eintritt, und von da ab haben die elektromotorische Kraft und ihr Temperaturkoeffizient gleiches Zeichen, und erstere wächst unbegrenzt mit der Temperatur.

Ketten mit positivem Temperaturkoeffizienten zeigen von vornherein unbegrenztes Wachsen der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur.

9. **Experimentelle Prüfung.** Um zu ermitteln, wieweit die experimentell herstellbaren Ketten den Voraussetzungen entsprechen, welche bei der Ableitung der obigen Gleichung gemacht worden sind, hat Helmholtz Untersuchungen veranlasst, in denen der Temperaturkoeffizient bestimmter Ketten mit dem Unterschiede verglichen wurde, welcher zwischen ihrer chemischen und ihrer elektrischen Energie besteht. Die ersten hergehörigen Versuche von S. Czapski<sup>2)</sup> bestätigen die Formel nur teilweise. Während die Kette, Zink, Chlorzink, Chlorsilber, Silber eine unter Zugrundelegung der von J. Thomsen bestimmten thermochemischen Zahlen leidliche Übereinstimmung mit der Formel ergab, liessen sich bei Quecksilbersalzen die grossen positiven Temperaturkoeffizienten keineswegs finden, welche nach den schon von Braun<sup>3)</sup> berechneten grossen Unterschieden zwischen elektrischer und chemischer Energie zu erwarten waren. Ähnliche Ergebnisse von nur qualitativ mit der Formel stimmender Beschaffenheit erhielt etwas später A. Gockel<sup>4)</sup>. Die Ursache des erheblichsten Teiles dieser Abweichungen fand sich später darin, dass bei der Berechnung der Wärmetönung von Quecksilberverbindungen (bei denen die Abweichungen besonders auffällig waren) eine fehlerhafte Zahl

---

<sup>1)</sup> In der Nähe des absoluten Nullpunkts entwickeln alle freiwillig verlaufenden Reaktionen Wärme.

<sup>2)</sup> Wied. 21, 209. 1884.

<sup>3)</sup> Wied. 17, 635. 1882.

<sup>4)</sup> Wied. 24, 618. 1884.



der Rechnung zu Grunde gelegt war (vgl. S. 327). Unter Benutzung des von W. Nernst<sup>1)</sup> bestimmten richtigen Wertes verschwindet der grösste Teil der Abweichungen.

Dass diese, soweit sie noch vorhanden waren, ihren wesentlichen Grund in der Unsicherheit über die thermochemische Berechnung der in der Kette vor sich gehenden Reaktionen hatten, ging schliesslich aus einer Arbeit von W. Jahn<sup>2)</sup> hervor. Durch Messung sowohl der elektrischen wie der thermischen Energiewerte seiner Ketten (letztere im Eiskalorimeter) gelangte er zu einer ganz befriedigenden Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung. So erhielt er am Daniellschen Element für die Stromenergie 505 K, für die chemische 501 K; demgemäss zeigt sich beim Erwärmen eine sehr kleine Zunahme der elektromotorischen Kraft. Bei einem Element aus Kupfer und Blei in den Lösungen ihrer Acetate, welches nach den Messungen von Braun unter Wärmeverbrauch arbeiten soll, wurde in der That die chemische Wärme gleich 165 K, die Stromenergie gleich 220 K gefunden. Der Unterschied beträgt — 55 K, während aus dem von Gockel bestimmten Temperaturkoeffizienten sich — 48 K berechnet. Ein Element aus Zink und Silber mit ihren Chloriden gab die elektromotorische Kraft 1.0306 V, also die Stromenergie 475 K, während die chemische Energie gleich 522 K gefunden wurde. Daraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient des Elements zu — 0.00041 Volt, während Gockel — 0.00052 fand. Auch zeigte sich die theoretisch vorauszusehende Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten von der Konzentration der Chlorzinklösungen.

Gleiche Resultate wurden endlich mit einem Element Zink, Zinkbromid, Silberbromid, Silber erhalten. Die chemische Wärme war 399 K, die Stromenergie 388 K; der Temperaturkoeffizient wurde zu — 0.000106 V bestimmt, woraus sich der Unterschied + 13 K berechnet, während er zu + 11 K gefunden wurde.

Ähnlich sind die Ergebnisse, zu welchen Chrustschoff und Sitnikoff<sup>3)</sup> gelangten.

10. **Übergang zu absoluter Berechnung.** Die Formel von Gibbs und Helmholtz beantwortet zwar die Frage, in welchem Verhältnis die chemische Energie sich in elektrische umsetzt, aber nur mit Hilfe eines anderen erfahrungsmässigen Datums der Kette, des Temperaturkoeffizienten ihrer elektromotorischen Kraft. Über die Art der Entstehung

---

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 22. 1888.

<sup>2)</sup> Wied. 28, 21. 1886.

<sup>3)</sup> C. r. 108, 937. 1889.

des Stromes sagt sie nichts aus, und ebensowenig über den Sitz der elektromotorischen Kraft in der Kette.

Die alte Anschauung Voltas, nach welcher sich die Potentialdifferenz wesentlich an der Berührungsstelle der Metalle befindet, und zwischen Metallen und Elektrolyten keine elektromotorische Kraft besteht, muss geradezu umgekehrt werden. Die Potentialdifferenz an der Grenze zweier Metalle ist nach allem, was wir jetzt darüber wissen, wenn nicht Null, so doch sicher sehr klein, und zwischen Metallen und Elektrolyten bestehen sicher Potentialdifferenzen von erheblichem Betrage, während wieder zwischen verschiedenen Elektrolyten die Potentialdifferenzen gering sind.

Bevor wir indessen auf diese schwierigen Fragen eingehen, können wir die energetische Theorie der Ketten in einigen einfacheren Fällen etwas weiter führen. Die Frage nach der Potentialdifferenz zwischen Metallen lässt sich dadurch ausschalten, dass man Ketten mit einem einzigen Metall herstellt; die nach der Potentialdifferenz zwischen Elektrolyten dadurch vereinfachen, dass man denselben Elektrolyt, nur in verschiedenen Konzentrationen, benutzt. Wir gelangen dadurch zu den Konzentrationsketten, deren Theorie zuerst von Helmholtz<sup>1)</sup> gegeben worden ist.

Erscheinungen, welche auf der Entstehung elektrischer Ströme zwischen zwei ungleich konzentrierten Lösungen eines Metallsalzes, die mit dem Metall des Kations in Berührung stehen, beruhen, sind seit langer Zeit bekannt. Wenn man eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorür mit einer verdünnten überschichtet und in die Flüssigkeit einen Stab von Zinn so stellt, dass er von beiden Lösungen umgeben ist, so findet man in der unteren konzentrierteren Lösung nach einigen Stunden lange, krystallinische Dendriten von ausgeschiedenem Zinn, während der in der verdünnten Lösung befindliche Teil der Zinnstange angegriffen ist. Es findet also ein Strom in dem Sinne statt, dass die konzentrierte Lösung durch Verlust an Zinn verdünnter, die verdünnte durch Auflösen von Zinn konzentrierter wird; der Vorgang erfolgt, indem die negativen Chlorionen durch den osmotischen Druck in die verdünnte Lösung getrieben werden; um ihnen dort den Aufenthalt möglich zu machen, müssen Zinnionen aus dem Metall austreten, deren Ladung von den Zinnionen herrührt, welche aus der konzentrierten Lösung sich abspalten; der Zinnstab dient gleichzeitig als Leiter und Elektrode. Es ist mit anderen Worten der elektrische Vorgang, welcher eintreten muss,

<sup>1)</sup> Wied. 3, 201. 1878. Ges. Abh. I, 840. — Sitzungsber. Berl. Ak. Juli 1882. Ges. Abh. II, 979.

um den durch den Unterschied der Konzentrationen gegebenen Mangel an Gleichgewicht aufzuheben, indem die konzentrierte Lösung Salz verliert, die verdünnte, welches aufnimmt.

Beobachtungen dieser Art sind, wie erwähnt, alt; schon 1804 hat Bucholz<sup>1)</sup> dieselben beschrieben und ihren elektrischen Charakter erkannt. Später (1881) untersuchte J. Moser die elektromotorischen Kräfte derselben genauer, und Helmholtz entwickelte die Theorie derselben in dem Sinne, dass er aus dem Einfluss der Konzentrationsänderung auf den Dampfdruck und den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten berechnen lehrte. In allgemeinerer Weise hat dann W. Nernst aus der Theorie des osmotischen Druckes sowohl die von Helmholtz gegebenen Formeln, wie auch eine Anzahl weiterer abgeleitet. Durch die Einführung des Begriffes des Lösungsdruckes (der „Lösungstension“) gelang es Nernst weiter, eine Anschauung über das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft in der Voltaschen Kette selbst zu gewinnen.

Die nachstehenden Ableitungen geben im wesentlichen den Gedanken-gang der Arbeiten von Nernst wieder; nur ist die Darstellung den in diesem Buch angewandten allgemeinen Anschauungen gemäss etwas abgeändert.

**11. Berechnung elektromotorischer Kräfte aus dem osmotischen Druck.** Bei allen folgenden Rechnungen über diesen Gegenstand gehen wir von dem Prinzip aus, dass bei einem Gleichgewicht zweier Energien bei einer virtuellen (d. h. mit den Bedingungen des Gebildes verträglichen) Zustandsänderung die Menge der verschwindenden Energie gleich der erzeugten ist (S. 25). Ein anderer Ausdruck für dieselbe Sache ist, dass die bei einer gegebenen Zustandsänderung zu erlangende oder verfügbar werdende Energie stets dieselbe ist, in welche Form man sie auch überführt, vorausgesetzt, dass man alle Änderungen umkehrbar ausführt, d. h. das Maximum der verfügbaren Energie erzielt.

Die Grundlage aller weiteren Rechnungen ist nun die Bestimmung der maximalen Arbeit der osmotischen Kräfte auf isothermem Wege. Da dieselbe wegen der Übereinstimmung der Gesetze mit der entsprechenden Rechnung für Gase zusammenfällt, so ist zunächst zu beachten, dass Gase (und demnach gelöste Stoffe) Gebilde sind, welche bei isothermer Volumvermehrung Energie als Wärme aus der Umgebung aufnehmen und sie als Volumenergie abgeben (S. 32). Sei ein Gas bei dem Drucke  $p_1$  und dem Volum  $v$  gegeben, und lassen wir es isotherm sich

<sup>1)</sup> Gehlen's Journ. 3, 1804.

bis zu dem Drucke  $p_2$  ausdehnen, so ist die dabei nach aussen abgegebene Energie gleich

$$-\int_{p_1}^{p_2} v dp,$$

wo das Minuszeichen eintritt, weil die Energie mit abnehmendem Druck zunimmt. Betrachten wir solche Gasmengen, welche dem Molekulargewicht in Grammen gleich sind, so gilt  $p v = RT$ , wo  $R$  unabhängig von der Natur des Gases den Wert  $\frac{2 \text{ cal.}}{\text{Grad}}$  in Wärmemass hat (I, 240), und wir erhalten für die Volumenergie

$$-RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Dies ist also die Energie, welche das Gas in Arbeit umsetzt, wenn es umkehrbar vom Druck  $p_1$  in den Druck  $p_2$  übergeht. Dieselbe Gleichung gilt für einen gelösten Körper, welcher umkehrbar vom osmotischen Druck  $p_1$  in den osmotischen Druck  $p_2$  übergeht. Gehen bei dem betrachteten Vorgange  $n_1$  Molekeln über, so ist dieser Wert noch als Faktor hinzuzufügen. Für eine unbegrenzt kleine Zustandsänderung gilt entsprechend  $-RT d(\ln p)$  oder  $-RT \frac{dp}{p}$ , resp.  $-n_1 RT d(\ln p)$ .

Es ist zu beachten, dass diese Arbeitsgrösse nicht von den absoluten Werten des Druckes abhängt, sondern nur von ihrem Verhältnis. Eine Ausdehnung zwischen 100 und 10 Atmosphären wirkt an derselben Gasmenge ebenso, wie eine Ausdehnung von 0.1 auf 0.01 Atmosphären. Für den osmotischen Druck gilt dasselbe.

Die Anwendung dieser Gleichung zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte beruht nun darauf, dass bei Vorgängen an Elektrolyten mit den Bewegungen der Ionen Bewegungen der Elektrizitätsmengen, die an ihnen haften, untrennbar verbunden sind. Die Arbeiten, welche jenen Bewegungen entsprechen, lassen sich dadurch in elektrische Energie umwandeln, und da die Elektrizitätsmengen durch das Faradaysche Gesetz gegeben sind, so ergeben sich die Potentiale derselben, indem man die Energien durch die Elektrizitätsmengen dividiert.

Bezeichnen wir die Konstante des Faradayschen Gesetzes, die an einem Grammäquivalent haftende Elektrizitätsmenge von 96540 Coul., mit  $\epsilon_0$ , und die Zahl dieser Einheiten an einer Grammolekel des betrachteten Ions, oder die Wertigkeit desselben mit  $n_0$ , so ist die elektrische Energie, welche die Änderung des Potentials einer Grammolekel von  $\pi_1$  auf  $\pi_2$  ergibt (oder erfordert, wenn  $\pi_2 > \pi_1$  ist), gleich

$n_e \epsilon_0 (\pi_1 - \pi_2)$  oder für eine unbegrenzt kleine Änderung  $n_e \epsilon_0 d\pi$ . Diese elektrische Energie ist gleich der osmotischen für dieselbe Zustandsänderung zu setzen, und wir haben die Fundamentalgleichung für das gesamte Gebiet der elektromotorischen Kräfte in elektrolitischen Ketten aller Art:

$$-n_1 RT d(\ln p) = n_e \epsilon_0 d\pi.$$

An dieser Gleichung können wir ein für alle Mal eine Zahlenrechnung ausführen. Es ist  $RT = 2T \text{ cal.}$ , und da  $1 \text{ cal.} = 4.18 \times 10^7 \text{ Erg}$  ist, so folgt für  $\frac{RT}{\epsilon_0}$  der Wert  $\frac{2 \times 4.18 T}{96540} = 0.0000867 T \text{ Volt}$ , oder  $0.0867 T \text{ Millivolt}$ . Für Zimmertemperatur,  $17^\circ$ , ist  $T = 290$ , und die Konstante  $\frac{RT}{\epsilon_0}$  hat den Wert  $0.0251 \text{ Volt}$ .

Um sich ferner die unbequeme Rechnung mit natürlichen Logarithmen zu ersparen, kann man alsbald den Übergang in dekadische vornehmen, welche das 0.4343fache der natürlichen sind. Man hat daher den Faktor mit 0.4343 zu dividieren und erhält für  $\frac{R}{\epsilon_0}$  den Wert  $0.0001996$ , welchen man unbedenklich auf 0.0002 abrunden kann. Für  $t = 17^\circ$  folgt darnach  $\frac{RT}{\epsilon_0} = 0.058 \text{ Volt}$ .

Wir haben demnach an Stelle der obigen Formel zu schreiben

$$d\pi = - \frac{0.0002 n_1}{n_e} T d(\log p)$$

oder, wenn die Drucke, zwischen denen der Vorgang erfolgt, die bestimmten Werte  $p_1$  und  $p_2$  haben,

$$\pi = \frac{0.0002 n_1}{n_e} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Diese Formel wird von beständigem Gebrauche sein.

Um zum Zwecke künftiger Vergleiche die Beziehung der elektrischen Energie zu der in Volt gemessenen chemischen möglichst einfach zu gestalten, erinnern wir uns, dass ein Volt  $\times$  Coulomb gleich  $10^7 \text{ Erg}$  und gleich  $0.002391 K$  ist. Nun sind die thermochemischen Daten auf Grammolekulargewichte bezogen; da mit einem Äquivalent beliebiger Ionen 96537 Coul. verbunden sind, so entspricht einem Volt einer beliebigen Kette die Wärmeenergie  $96537 \times 0.002391 K = 230.9 K$  für ein Äquivalent. Werden bei dem chemischen Vorgang  $n_e$  Einheiten der Elektrizitätsmenge in Bewegung gesetzt, so beträgt die zugehörige elektrische Energie das  $n_e$ -fache. Umgekehrt erhält man durch Division

der in rationellen Kalorien gegebenen Reaktionswärme mit  $n_e \times 230.9$  die dieser Energie entsprechende elektromotorische Kraft.

12. **Konzentrationsketten ohne Überführung.** Ein scheinbar verwickelter, theoretisch aber einfacher Fall<sup>1)</sup> liegt in folgender Anordnung vor. Es seien zwei Ketten, Quecksilber, Kalomel, Zinkchloridlösung, Zink gegeben. Der chemische Vorgang in denselben besteht darin, dass beim Stromdurchgang Chlorzink auf Kosten des Kalomels gebildet wird:  $\text{Zn} + 2 \text{HgCl} = 2 \text{Hg} + \text{ZnCl}_2$ ; durch den eigenen Strom konzentriert sich also die Zinkchloridlösung, während sie durch einen entgegengesetzten Strom, welcher Zink ausscheidet und Kalomel bildet, verdünnt werden würde. Schaltet man zwei Ketten, in welchen die Zinkchloridlösung von verschiedener Konzentration ist, gegeneinander, so wird ein Strom erfolgen, welcher die Konzentrationen auszugleichen strebt, d. h. die verdünnte Kette wird eine grössere elektromotorische Kraft haben, als die konzentriertere, und beim Stromschluss wird sich in ersterer Zinkchlorid bilden, während in letzterer ebensoviel verschwindet.

Die Anordnung ist insofern einfacher zu behandeln, als eine gewöhnliche Konzentrationskette, weil hier die aufgelösten und ausgeschiedenen Zinkmengen sich einfach nach dem Faradayschen Gesetz berechnen lassen, während im Falle der gewöhnlichen Konzentrationsketten die durch den Strom hervorgebrachten Konzentrationsänderungen noch von den Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen abhängen.

Geht die Elektrizitätsmenge  $2\varepsilon_0$  durch zwei gegeneinander geschaltete Kalomelketten, so wird in der verdünnteren Lösung eine Molekel Zink gelöst, in der konzentrierteren ebensoviel ausgeschieden. Wir nehmen an, dass die Lösungen in so grosser Menge vorhanden sind, dass sie hierdurch keine merkliche Konzentrationsänderung erfahren. Dann ist die Wirkung äquivalent der, dass eine Molekel Chlorzink aus der konzentrierteren Lösung, in welcher der osmotische Druck  $p_1$  herrscht, in die verdünntere mit dem osmotischen Drucke  $p_2$  übertragen wird. Die hierdurch zu gewinnende Arbeitsmenge beträgt  $n_1 RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ ;  $n_1$  ist für den Fall, dass die Zinkchloridlösung als ganz dissociiert betrachtet werden kann, gleich 3 zu setzen.

Dieser Arbeit ist die elektrische Energie  $2\varepsilon_0 (\pi_1 - \pi_2)$  gleich, wo  $\pi_1$  die elektromotorische Kraft in der Kalomelkette mit verdünnter,  $\pi_2$  die mit konzentrierter Lösung ist. Werden beide Energien einander gleich gesetzt, so folgt

<sup>1)</sup> Helmholtz' ges. Abhandl. II, 979. — Sitzungsber. Berl. Ak. Juli 1882

$$\pi_1 - \pi_2 = \pi = \frac{3RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{3}{2} \cdot 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Im allgemeinen Falle, wo das Kation die Valenz  $n_e$  hat und ein Salz bildet, welches in  $n_i$  Bruchteile zerfällt, haben wir

$$\pi = \frac{n_i}{n_e} \cdot \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{n_i}{n_e} \cdot 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Bei Lösungen von Elektrolyten, die nicht völlig dissociiert sind, ist für  $n_i$  die Gesamtzahl der wirklich vorhandenen selbständigen Teilchen, die Zahl  $i$  von van't Hoff, zu setzen. Ist  $\alpha$  der Bruchteil der zerfallenen Molekeln, so beträgt diese Zahl  $i = 1 + (n_i - 1)\alpha$ , und wir haben

$$\pi = \frac{1 + (n_i - 1)\alpha}{n_e} 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

oder

$$\pi = \frac{i}{n_e} 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Aus der Gleichung lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Da in ihr nur die beiden osmotischen Drucke des gelösten Salzes auftreten, und Glieder, die sich auf das Metall der Elektroden und das an diesem befindliche unlösliche Salz beziehen, nicht vorhanden sind, so folgt, dass man letztere beliebig wählen darf.

In der oben genannten Kalomel-Chlorzinkkette muss man also das Kalomel und Quecksilber durch Kupfer mit Kupferchlorür, Silber mit Chlorsilber, Blei mit Chlorblei etc. ersetzen können, ohne dass die elektromotorische Kraft sich ändert. Eine Prüfung dieses Schlusses an der Erfahrung ist bisher noch nicht vorgenommen worden.

Ferner hängt die elektromotorische Kraft nicht von den absoluten Werten der osmotischen Drucke, sondern nur von ihrem Verhältnis ab und ist gleich für gleiche Verhältnisse. Ebenso ist sie unabhängig von der chemischen Natur der Elektrolyte, wenn diese in Lösungen gleichen osmotischen Druckes zur Anwendung gelangen und im übrigen die für Ketten dieses Typus erforderlichen Eigenschaften haben. Man muss also die gleichen elektromotorischen Kräfte finden, wenn man statt der Zinkchloridlösungen solche von Zinkbromid oder -jodid mit den entsprechenden unlöslichen Verbindungen des Quecksilbers, Silbers, Kupfers etc. anwendet, oder das Zink durch irgend ein anderes Metall ersetzt, welches lösliche Halogenverbindungen bildet, und diese als Elektrolyte verwendet.

Schliesslich muss, abgesehen vom Einfluss der Temperatur auf den Dissociationszustand der Elektrolyte, die elektromotorische Kraft dieser Ketten proportional der absoluten Temperatur sein. Alle diese Schlüsse harren noch der Bestätigung durch den Versuch.

**13. Konzentrierte Lösungen.** Handelt es sich um so konzentrierte Lösungen, dass man die einfachen Gesetze des osmotischen Druckes nicht mehr anzuwenden berechtigt ist, so kann statt desselben als korrelative Energie die Volumenergie des aus der Lösung zu erhaltenden Wasserdampfes benutzt werden. Über der konzentrierten Lösung hat nämlich der Wasserdampf einen geringeren Druck, als über der verdünnten. Lässt man also den aus letzterer zu erhaltenden Dampf unter Arbeitsleistung sich ausdehnen, bis der Druck dem aus der konzentrierten Lösung gleich geworden ist, und verflüssigt ihn über letzterer, so muss die bei der Ausdehnung gewonnene Energie gleich der sein, welche durch den Strom der Kette für die gleiche Konzentrationsänderung erhalten wird.

Sind in der Lösung  $n$  Molekeln des Salzes auf  $N$  Wassermolekeln vorhanden, und lassen wir durch den elektrischen Vorgang eine weitere Molekel Salz in der Lösung entstehen, so ist die dazu erforderliche elektrische Arbeit nach dem Vorausgegangenen gleich  $n_e \epsilon_0 d\pi$  zu setzen. Andererseits hat hierbei der Dampfdruck der Lösung  $P$  und  $dP$  abgenommen; dieser Unterschied, multipliziert mit dem Volum  $V$  der Dampfmenge, stellt die entsprechende Volumenergie dar. Die Dampfmenge, welcher der Lösung entzogen werden muss, damit die Konzentrationszunahme um eine Molekel stattfindet, beträgt  $\frac{N}{n}$  Molekeln. Setzt man die Gültigkeit der Gasgesetze für den Dampf voraus, was hier keinem Bedenken unterliegt, so ist  $PV = \frac{N}{n} RT$ , und die Arbeit  $VdP = RT \frac{N}{n} \cdot \frac{dP}{P}$  und die Gleichung der virtuellen Arbeiten wird

$$n_e \epsilon_0 d\pi = RT \frac{N}{n} \cdot \frac{dP}{P} = RT \frac{N}{n} d(\ln P)$$

oder

$$d\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \cdot \frac{N}{n} d(\ln P).$$

Bei der Integration auf endliche Konzentrationsunterschiede ist das Verhältnis  $\frac{N}{n}$  als veränderlich zu betrachten  $\frac{N}{n}$  und  $P$  sind Funktionen voneinander, welche man nicht von vornherein bestimmen kann, weshalb auch die Integration nicht allgemein ausführbar ist.

Für verdünnte Lösungen geht die Gleichung natürlich in die im vorigen Paragraphen gegebene über. Um sich davon zu überzeugen, hat man nur zu beachten, dass bei solchen die relative Änderung des Dampfdruckes  $\frac{dP}{P}$  zur relativen Änderung des osmotischen Druckes  $\frac{d\pi}{\pi}$  in dem



Verhältnis steht (I, 729)

$$\frac{dP}{P} = \frac{n}{N} \frac{dp}{p},$$

woraus durch Substitution in die erste Gleichung der Ausdruck des vorigen Paragraphen erhalten wird, wenn auf die Dissociation des gelösten Elektrolyts die erforderliche Rücksicht genommen wird.

14. **Experimentelle Prüfung.** Helmholtz hat<sup>1)</sup> Versuche mit zwei gegeneinander geschalteten Kalomelketten angestellt, in welchen das Verhältnis zwischen Chlorzink und Wasser 1:0.8 und 1:9.992 betrug. Die Beziehung zwischen dem Dampfdruck und dem Wassergehalt wurde durch eine quadratische Formel dargestellt, mittels deren die Integration ausgeführt wurde. Die elektromotorische Kraft ergab sich zwischen 17.7° und 21° im Maximum gleich 0.1165, im Minimum gleich 0.1143 im Mittel gleich 0.1154, als Einheit dient eine elektromotorische Kraft von etwa 1.05 Volt.

Die Berechnung ergab 0.1158, resp. 1146, je nach der Art, wie die Dampfdruckbeobachtungen interpoliert wurden. Die Übereinstimmung darf wohl als genügend angesehen werden.

Weitere Untersuchungen über diesen Fall sind nicht angestellt worden. Insbesondere fehlen solche in Bezug auf die einfachen Gesetzmässigkeiten, welche sich infolge der kolligativen Beschaffenheit des Druckes erwarten lassen.

15. **Andere Beziehungen.** Die Berechnung der elektromotorischen Kräfte aus den Dampfdrucken ist nur eine einzelne Anwendung des allgemeinen Satzes über die Unabhängigkeit der einer bestimmten Zustandsänderung entsprechenden verwandelbaren Energie von der Art der zu erhaltenden Energie und der Beschaffenheit des (als umkehrbar vorausgesetzten) Weges. Man kann die elektromotorische Kraft der erwähnten Ketten offenbar ebensogut aus den Gefrierpunktserniedrigungen oder den osmotischen Steighöhen berechnen, wie aus den Dampfdrucken, und wird im gegebenen Falle den Weg wählen, welcher am bequemsten oder genauesten zum Ziele führt.

16. **Gewöhnliche Konzentrationsketten.** Für den Fall, dass zwei Elektroden von gleichem Metall in zwei verschiedenen konzentrierte Lösungen eines Salzes dieses Metalls tauchen, haben wir bei der Berechnung von der osmotischen Arbeit darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Änderung der Konzentration nicht mehr einfach durch das Faradaysche Gesetz gegeben ist, sondern durch dasselbe im Verein mit den Überführungszahlen. Geht die Elektrizitätsmenge  $\epsilon_0$  durch die Elektrode in den Elektrolyt, so vermehrt

<sup>1)</sup> Ges. Ab. II, 987.

sich die Konzentration wegen der Auflösung der Einheit des Kations um eins; gleichzeitig wandert aber der Anteil  $\frac{u}{u+v}$  des Kations fort, wo  $u$  die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations,  $v$  die des Anions ist, und die Konzentrationszunahme beträgt nur  $1 - \frac{u}{u+v} = \frac{v}{u+v}$ . Mit diesem Faktor ist daher die im vorigen Paragraph für eine Gramm-molekel berechnete osmotische Arbeit zu multiplizieren. Ist ferner  $n_1$  die Zahl der Ionen im Elektrolyt,  $n_e$  die Zahl der elektrischen Einheiten am Kation, so haben wir schliesslich für die osmotische Arbeit und die ihr gleiche elektrische Energie

$$\frac{v}{u+v} \cdot n_1 R T \ln \frac{p_1}{p_2} = n_e \varepsilon_0 (\pi_2 - \pi_1)$$

und somit die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette

$$\pi = \frac{v}{u+v} \cdot \frac{n_1 R T}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{v}{u+v} \cdot \frac{n_1}{n_e} 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2},$$

wo  $p_1$  und  $p_2$  die osmotischen Drucke der beiden Lösungen sind.

Vergleicht man diese Formel mit der im vorigen Paragraph enthaltenen, so sind beide um den Faktor  $\frac{v}{u+v}$  verschieden. Bestimmt man daher für dieselben beiden Lösungen einmal den Unterschied der elektromotorischen Kraft zweier Ketten nach dem Typus der Kalomelkette, und dann die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette, so verhalten sich beide elektromotorische Kräfte wie  $u+v$  zu  $v$ , oder die zweite, dividiert durch die erste giebt die Überföhrungszahl des Anions. Dieser Schluss aus der Theorie von Helmholtz ist von J. Moser gezogen und an der Erfahrung bestätigt worden<sup>1)</sup>.

Die Theorie dieser Konzentrationsketten ist gleichfalls zuerst von Helmholtz in Bezug auf den Dampfdruck der entsprechenden Lösungen entwickelt und an Versuchen von J. Moser geprüft worden<sup>2)</sup>. Zunächst ergibt sich aus der Gleichung, dass die elektromotorische Kraft ebenso wie im ersten Falle nicht von den absoluten Werten der osmotischen Drucke, sondern nur von ihrem Verhältnisse abhängig ist, allerdings nur in dem Falle, dass die Abhängigkeit der Überföhrungszahl von der Konzentration nicht in Frage kommt. Ist letzteres der Fall, so hat die Änderung der Überföhrungszahl einen proportionalen Einfluss auf die der elektromotorischen Kraft.

<sup>1)</sup> Wien. Ak. Sitzungsber. 2. Abt. 92. Juli 1885.

<sup>2)</sup> Wied. 3, 201. 1878.

Für eine Reihe von Kupfersulfatlösungen mit Kupferelektroden teilt Helmholtz folgende Messungen von J. Moser mit, wo  $S_a$  und  $S_b$  die Wassermengen bedeuten, welche in den Lösungen auf einen Teil Kupfersulfat vorhanden sind. Die elektromotorischen Kräfte sind in Tausendstel Daniell (0.0011 Volt) ausgedrückt

| $S_a$ | $S_b$ | $\pi$<br>beob. | ber.   | k    |
|-------|-------|----------------|--------|------|
| 128.5 | 4.208 | 27             | 27.4   | 18.2 |
|       | 6.352 | 25             | 23.8   | 20.8 |
|       | 8.496 | 21             | 21.4   | 19.5 |
|       | 17.07 | 16             | 15.8   | 18.2 |
|       | 34.22 | 10             | 10.3   | 17.4 |
|       |       |                | Mittel | 18.8 |

Die Zahl  $k$  bedeutet die Konstante in der Gleichung

$$\pi = k \log \frac{S_a}{S_b},$$

wo für die osmotischen Drucke die ihnen (annähernd) umgekehrt proportionalen Verdünnungszahlen  $S_a$  und  $S_b$  gesetzt worden sind. Aus der Gleichung auf S. 832 ergibt sich die Konstante  $k$  in Volt gleich

$\frac{v}{u + v} \frac{n_1}{n_2} 0.0002 T$ ; da nun, wenn wir völlige Dissociation annehmen,

$\frac{v}{u + v} = 0.65$ ,  $n_1 = 2$ ;  $n_2 = 2$  und  $T = 290$  zu setzen ist, so folgt der

Faktor gleich 0.0377; setzen wir dagegen  $n_1 = 1$ , so folgt der Faktor gleich 0.0189; reduziert man obigen Wert auf Volt, so ergibt sich 0.0207, also zwischen beiden Werten, doch näher, als zu erwarten war, zum zweiten. Unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Überführungszahl berechnet J. Moser<sup>1)</sup> mittels einer Interpolationsformel den Wert  $k = 0.0299$ , woraus sich  $n_1 = 1.6$  ergibt, ganz den Erwartungen entsprechend. Für Zinksulfat wurde der naheliegende Wert  $k = 0.0271$  erhalten.

Die von Moser gleichzeitig beobachteten Konzentrationsströme an Zinkchlorid- und Kadmiumjodidlösungen gestatten wegen der grossen Veränderlichkeit ihrer Überführungszahlen mit der Konzentration keinen guten Vergleich mit der Theorie.

Schliesslich ist eine Angabe von W. Nernst<sup>2)</sup> zu erwähnen, nach der die elektromotorische Kraft von Silbernitrat von 10 und 1001 Ver-

<sup>1)</sup> Wied. 14, 62. 1881.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 155. 1889.

dünnung zwischen Silberelektroden gleich 0.055 V bei 18° gefunden wurde. Setzt man die osmotischen Drucke im umgekehrten Verhältnis der Verdünnungen an, so müsste die elektromotorische Kraft, da die Überföhrungszahl des NO<sup>3</sup> im Silbernitrat 0.527 betrögt, gleich  $0.0002 \times 0.527 \times 2 \times 291 \log 10 = 0.0613$  sein. Da aber die Dissociation des Silbernitrats in beiden L6sungen nicht vollstöndig ist, so ist auch das Verhöltnis der osmotischen Drucke kleiner als 10; aus den Leitföhrigkeiten berechnet es sich zu 8.72, was wegen  $\log 8.72 = 0.940$  die elektromotorische Kraft zu 0.0576 ergibt. Thatsöchlich wurde sie gleich 0.055 gefunden. Die Übereinstimmung ist als genögend anzu-sehen; insbesondere ist auf die doppelt so grosse elektromotorische Kraft bei den einwertigen Ionen des Silbernitrats gegenöber den zweiwertigen des Kupfer- und Zinksulfats hinzuweisen, welche die Theorie voraus-sehen liess und die Erfahrung bestötigt hat.

**17. Konzentrationsketten zweiter Art.** Man gelangt zu Ketten, welche der gleichen Formel unterliegen, wie die eben besprochenen, wenn man Elektroden mit beweglichem Anion (S. 817) anwendet. Haben wir z. B. eine Kette Silber, Silberchlorid, Chlorkalium (konzentriert), Chlorkalium (verdünnt), Silberchlorid, Silber, so wird die Anordnung ebenfalls nicht im Gleichgewicht sein. Vielmehr wird sich an der ersten Silberelektrode die Konzentration des Chlorkaliums zu verringern suchen, an der zweiten, sich zu vergr6ssern. Dies kann geschehen, wenn an der ersten Elektrode sich aus dem Silber der Elektrode und dem Chlor des Chlorkaliums Chlorsilber bildet, wöhrend an der zweiten umgekehrt Chlorkalium auf Kosten des Chlorsilbers entsteht. Die erste Elektrode ist somit die Anode, die zweite die Kathode. Dabei muss Kalium von der ersten Elektrode zur zweiten wandern, und die Konzentrations-änderung nach dem Durchgange der Elektrizitötsmenge  $\epsilon_0$  ergibt sich als der Unterschied zwischen dem an der Elektrode verschwundenen, resp. entstandenen Äquivalent Chlorkalium minus der Konzentrations-änderung infolge der Wanderung der Ionen. Ist  $u$  die Wanderungs-geschwindigkeit des Kaliums,  $v$  die des Chlors, so ist die gesamte zKonentrationsänderung an der ersten Elektrode, der Anode, gleich

$$-1 + \frac{v}{u+v} = -\frac{u}{u+v} \text{ Äquivalenten, an der Kathode daher } +\frac{u}{u+v}$$

Äquivalente. Der positive Strom geht in der Flüssigkeit von der konzentrierteren L6sung zur verdünnteren, umgekehrt wie bei den Konzentrationsketten erster Art, und die elektromotorische Kraft ist proportional der Überföhrungszahl des Kations proportional, statt der des Anions. Alle Verhöltnisse sind daher so, als bestönde

aus metallisch leitendem Chlor, wie Nernst, der solche Ketten zuerst untersuchte<sup>1)</sup>, hervorgehoben hat.

Demgemäss ist die elektromotorische Kraft völlig entsprechend dem S. 832 gegebenen Ausdruck

$$\pi = - \frac{u}{u+v} \cdot \frac{n_1}{n_e} \cdot 0.0002 \text{ Tlog } \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt,}$$

wo die einzelnen Buchstaben dieselbe Bedeutung wie früher haben.

Nernst hat (a. a. O.) eine grössere Anzahl solcher Ketten gemessen, bei welchen er als metallische Elektroden Quecksilber anwandte, welches leichter rein und von gleichförmiger Beschaffenheit zu erlangen ist, als jedes andere Metall. Die Anordnung seiner Ketten zeigt Fig. 55, und seine Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

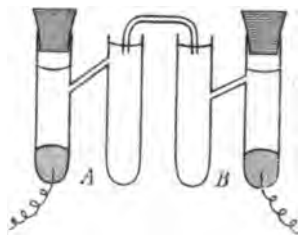


Fig. 55.

| I                                                 | II      | III     | IV          | V                | VI                 |
|---------------------------------------------------|---------|---------|-------------|------------------|--------------------|
| Elektrolyt                                        | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\pi$ beob. | $\pi$ ber. corr. | $\pi$ ber. uncorr. |
| HCl                                               | 0.105   | 0.0150  | 0.0710      | 0.0717           | 0.0736             |
| „                                                 | 0.1     | 0.01    | 0.0926      | 0.0939           | 0.0962             |
| HBr                                               | 0.126   | 0.0132  | 0.0932      | 0.0917           | 0.0940             |
| KCl                                               | 0.125   | 0.0125  | 0.0532      | 0.0542           | 0.0565             |
| NaCl                                              | 0.125   | 0.0125  | 0.0402      | 0.0408           | 0.0429             |
| LiCl                                              | 0.1     | 0.01    | 0.0354      | 0.0336           | 0.0355             |
| NH <sup>+</sup> Cl                                | 0.1     | 0.01    | 0.0546      | 0.0531           | 0.0554             |
| NaBr                                              | 0.125   | 0.0125  | 0.0417      | 0.0404           | 0.0425             |
| [NaO <sup>+</sup> C <sup>+</sup> H <sup>+</sup> ] | 0.125   | 0.0125  | 0.066       | 0.0604           | 0.0636             |
| NaOH                                              | 0.235   | 0.030   | 0.0178      | 0.0183           | 0.0188             |
| [NH <sup>+</sup> OH]                              | 0.305   | 0.032   | 0.024       | 0.0188           | 0.0293             |
| [KOH]                                             | 0.1     | 0.01    | 0.0348      | 0.0298           | 0.0307             |

In der Tabelle bedeuten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Konzentrationen in Gramm-äquivalenten, in welchen der in der ersten Spalte angegebene Elektrolyt verwendet wurde; unter  $\pi$  stehen die beobachteten und die berechneten elektromotorischen Kräfte. Und zwar enthält die sechste Spalte ( $\pi$  ber. uncorr.) die Werte, wie sie sich ergeben, wenn man den osmotischen Druck proportional  $\mu$  setzt; die fünfte Spalte ( $\pi$  ber. corr.) enthält die Werte, welche man erhält, wenn man das Verhältnis der osmotischen

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 128. 1889.

Drucke aus dem Verhältnis der Leitfähigkeiten berechnet. Wie man sieht, stimmen die Zahlen im allgemeinen vortrefflich; die Abweichungen der in Klammern gesetzten Reihen rühren daher, dass in diesen Fällen die Elemente grosse Unregelmässigkeiten zeigten, so dass konstante Werte nicht wohl zu beobachten waren.

18. **Flüssigkeitsketten.** Schon Volta hatte beobachtet, dass es möglich ist, aus Leitern zweiter Art allein elektrische Erregungen zu erhalten. Einen sauberen Nachweis des Vorhandenseins von Potentialunterschieden zwischen Flüssigkeiten allein hat aber erst Nobili<sup>1)</sup> erbracht, indem er bei seiner Versuchsanordnung mögliche Wirkungen an den Elektroden dadurch ausschloss, dass er diese in völlig gleiche Flüssigkeiten tauchen liess. Fechner<sup>2)</sup> hat alsdann für eine grosse Zahl von solchen Flüssigkeitsketten die Ausschläge bestimmt, welche er an einem Galvanometer von grossem Widerstande erhielt, doch ist es zweifelhaft, ob der Widerstand so gross war, dass der der Kette dagegen verschwand; ist das nicht der Fall, so sind die Ausschläge kein Mass der elektromotorischen Kraft.

Wild<sup>3)</sup> stellte fest, dass es eine Anzahl von Elektrolyten gebe, deren Lösungen dem „Spannungsgesetz“ gehorchen, d. h. bei beliebigen Zusammenstellungen keinen Strom geben. Hierher gehören insbesondere nahverwandte Salze, wie die Vitriole, die Halogenverbindungen des Kaliums u. s. w.; so wie dagegen saure Salze oder freie Säuren in Anwendung kamen, zeigten sich Ströme, die von der Konzentration der Flüssigkeiten in mannigfaltiger Weise abhängig waren. Ähnliche Versuche mit entsprechenden Ergebnissen sind alsdann von L. Schmidt<sup>4)</sup> mitgeteilt worden.

Ein erneutes Interesse erhielten die Flüssigkeitsketten durch E. du Bois-Reymonds Untersuchungen über die elektrischen Ströme im tierischen Organismus, bei welchen wegen des Nichtvorhandenseins von Leitern erster Klasse die beobachteten elektromotorischen Kräfte von der Berührung elektrolytischer Flüssigkeiten herrühren mochten. Seine eigenen Untersuchungen<sup>5)</sup> brachten für eine grössere Anzahl solcher Ketten genaue Messungen der elektromotorischen Kraft nach der Kompensationsmethode, ohne dass indessen der Gegenstand systematisch angegriffen worden wäre. Dies geschah erst durch die Arbeiten seines Schülers J. Worm Müller.

<sup>1)</sup> A. ch. ph. 38, 239. 1828.

<sup>2)</sup> Pogg. 48, 1 u. 225. 1839.

<sup>3)</sup> Pogg. 103, 353. 1853.

<sup>4)</sup> Pogg. 109, 106. 1860.

<sup>5)</sup> Reicherts Archiv 1867, S. 453.

19. Untersuchungen von Worm Müller<sup>1)</sup>. Zunächst ergab sich, dass durch Kombination konzentrierter Lösungen mit Wasser ganz erhebliche elektromotorische Kräfte erhalten werden können, welche bis zu 0.5 Volt ansteigen.

Wenn wir die Summe der drei Potentialunterschiede

(Wasser — Säure) + (Säure — Alkali) + (Alkali — Wasser)

kurz mit [Wasser, Säure, Alkali] bezeichnen, so wurde gefunden:

|                                        |            |
|----------------------------------------|------------|
| [Wasser, Schwefelsäure, Natron]        | — 0.482 D  |
| [Wasser, Salzsäure, Natron]            | — 0.476 „  |
| [Wasser, Salpetersäure, Natron]        | — 0.435 „  |
| [Wasser, Salpeter, Kali]               | — 0.138 „  |
| [Wasser, Chlornatrium, Natron]         | — 0.116 „  |
| [Wasser, Salzsäure, Chlornatrium]      | — 0.213 „  |
| [Natriumsulfat, Natron, Wasser]        | — 0.152 „  |
| [Natriumsulfat, Wasser, Schwefelsäure] | — 0.119 „. |

Die Lösungen waren sämtlich konzentriert, resp. gesättigt. Die Einheit der elektromotorischen Kräfte ist die des Daniellschen Elements, etwa 1.09 Volt.

Es soll hier eingeschaltet werden, dass in Ketten aus drei Flüssigkeiten ganz unabhängig von der Anordnung der letzteren zur Kette stets derselbe absolute Potentialwert, der nur dem Zeichen nach wechseln kann, erhalten werden muss. Sind die drei Flüssigkeiten mit ABC bezeichnet, so sind die drei folgenden Anordnungen oder ihre Umkehrungen möglich: ABC, BCA und CAB. Diese geben folgende elektromotorischen Kräfte:

$$\begin{aligned}(A - B) + (B - C) + (C - A) \\ (B - C) + (C - A) + (A - B) \\ (C - A) + (A - B) + (B - C)\end{aligned}$$

Man übersieht sofort, dass die drei Summen gleich sind. Die Umkehrungen geben die gleiche Summe mit entgegengesetztem Zeichen.

Eine besondere Aufmerksamkeit wandte Worm Müller der „Säure-Alkali-Kette“ zu. Becquerel hat der chemischen Verwandtschaft zwischen Säuren und Alkalien eine grosse Bedeutung für die Erregung von Elektrizität zugeschrieben; seine Versuche geben indessen etwas ganz anderes, als den Potentialunterschied der beiden Stoffe. J. Worm Müller zeigt (l. c. 126), dass eine Kette aus einer Säure, einem Alkali und der Salzlösung in der Konzentration, wie sie aus den beiden ersten bei gegenseitiger Absättigung entsteht, in der Anordnung Salz, Säure, Alkali, Salz überhaupt keinen Strom giebt. Man kann das auch leicht einsehen;

<sup>1)</sup> Pogg. 140, 114. 1870.

da an der Berührungsstelle von Säure und Alkali alsbald das Salz erzeugt wird, so hat man eigentlich die Anordnung: Salz, Säure, Salz, Alkali, Salz, wo die sämtlichen Potentialunterschiede sich aufheben müssen. Dasselbe findet bei jeder anderen Anordnung der drei Stoffe statt. Müller schliesst mit Recht daraus, dass der chemische Akt der Salzbildung als solcher mit dem Strome nichts zu thun hat.

In solchen ursprünglich stromlosen Anordnungen entstehen nun sofort Ströme, sowie die Konzentrationen der Lösungen nicht die Beziehung haben, dass das Salz in so viel Wasser gelöst ist, als die darin enthaltene Säure und Basis zusammen. Wird die Salzlösung verdünnt, so zeigt sich die Säure positiv, und zwar wächst der Potentialunterschied in arithmetischer Reihe, wenn die Verdünnung in geometrischer wächst. Eine Kette aus Kaliumnitrat ( $\frac{1}{4}$ ), Kali ( $\frac{1}{2}$ ), Salpetersäure ( $\frac{1}{2}$ ) und Kaliumnitrat ( $\frac{1}{4}$ ), wo die eingeklammerten Zahlen die Bruchteile von Grammäquivalenten in einem Liter Lösung bedeuten, ist stromlos, weil Kaliumnitrat ( $\frac{1}{4}$ ) aus Salpetersäure ( $\frac{1}{2}$ ) plus Kali ( $\frac{1}{2}$ ) entsteht. Wird die Salzlösung successive auf  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{16}$ ,  $\frac{1}{32}$  u. s. f. verdünnt, so erhält man<sup>1)</sup>

| Verdünnung                                          | Potentialunterschied       |
|-----------------------------------------------------|----------------------------|
| $\frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^1$   | 0.0155 = $1 \times 0.0155$ |
| $\frac{1}{4} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^2$   | 0.0312 = $2 \times 0.0156$ |
| $\frac{1}{8} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^3$   | 0.0455 = $3 \times 0.0152$ |
| $\frac{1}{16} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^4$  | 0.0615 = $4 \times 0.0154$ |
| $\frac{1}{32} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^5$  | 0.0765 = $5 \times 0.0153$ |
| $\frac{1}{64} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^6$  | 0.0908 = $6 \times 0.0151$ |
| $\frac{1}{128} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^7$ | 0.1045 = $7 \times 0.0149$ |
| $\frac{1}{256} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^8$ | 0.1067 = $8 \times 0.0133$ |
| $\frac{1}{512} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^9$ | 0.109 = $9 \times 0.0121$  |

Bei den sehr starken Verdünnungen auf  $\frac{1}{1024}$  und  $\frac{1}{2048}$  beginnt der Zuwachs geringer zu werden; unter diesen Verhältnissen aber machen sich die Verunreinigungen des destillierten Wassers bereits geltend. Bis dahin gilt also der angegebene Satz.

Dieser ist nicht nur für die oben erwähnte Kombination, sondern auch für die entsprechenden Kombinationen von Natron mit Salpetersäure und Natron mit Schwefelsäure gleich. Auch die konstante

<sup>1)</sup> Als Einheit gilt hier die elektromotorische Kraft des Daniell-Elements, etwa 1.1 Volt.



Zunahme hat nahezu denselben Wert, 0.015 für die erste, und 0.017 für die zweite Zusammenstellung.

Wird die Konzentration der Salzlösung verstärkt, so wird das Alkali positiv. Die Zunahme erfolgt nach einem ähnlichen Gesetz, wie bei der Verdünnung, doch nicht proportional der Potenz, sondern zunehmend langsamer.

Ganz ähnliche Beziehungen ergeben sich, wenn man in der stromlosen Kette Salz, Säure, Salz, Alkali, Salz das mittlere Glied verändert. Verdünnt man es, so wird das Alkali, konzentriert man es, so wird die Säure positiv.

Potentialunterschiede, welche gleichen Gesetzen bei der Verdünnung unterworfen sind, erhält man ferner, wenn man in der stromlosen Kette Alkali, Salz, Salz, Alkali (die Konzentration einer Salzlösung ändert. Dabei wird das mit der verdünnteren Salzlösung in Berührung gehende Alkali positiv. Als in der Kette Natron ( $\frac{1}{2}$ ), Natriumsulfat ( $\frac{1}{2}$ ), Natriumsulfat ( $\frac{1}{2}$ ), Natron ( $\frac{1}{2}$ ) das erste Natriumsulfat verdünnt wurde, nahm das erste Natron folgende Potentialwerte an:

| Verdünnung                                              | Potentialunterschied        |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $\frac{1}{8} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^1$       | 0.008 — $1 \times 0.0080$   |
| $\frac{1}{16} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^2$      | 0.0165 — $2 \times 0.0083$  |
| $\frac{1}{32} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^3$      | 0.0250 — $3 \times 0.0083$  |
| $\frac{1}{64} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^4$      | 0.0337 — $4 \times 0.0084$  |
| $\frac{1}{128} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^5$     | 0.0422 — $5 \times 0.0084$  |
| $\frac{1}{256} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^6$     | 0.0517 — $6 \times 0.0086$  |
| $\frac{1}{512} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^7$     | 0.0612 — $7 \times 0.0087$  |
| $\frac{1}{1024} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^8$    | 0.0652 — $8 \times 0.0082$  |
| $\frac{1}{2048} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^9$    | 0.0742 — $9 \times 0.0082$  |
| $\frac{1}{4096} = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2})^{10}$ | 0.0833 — $10 \times 0.0083$ |

Das Anwachsen des Potentials zeigt sich demselben Gesetz unterworfen. Das gleiche ergibt sich, wenn eine Säure und ein Salz kombiniert wird; die mit der konzentrierteren Salzlösung verbundene Säure wird positiv. Die Zunahme für jede Verdünnung der Salzlösung auf die Hälfte beträgt bei der Kette  $H^2SO^4(\frac{1}{2})$ ,  $Na^2SO^4(\frac{1}{2})$ ,  $Na^2SO^4(\frac{1}{2})$ ,  $H^2SO^4(\frac{1}{2})^1$  etwas weniger, etwa 0.0070D.

Wird in der Kette  $Na^2SO^4(\frac{1}{2})$ ,  $NaOH(\frac{1}{2})$ ,  $NaOH(\frac{1}{2})$ ,  $Na^2SO^4(\frac{1}{2})$  das Natron verdünnt, so wird die mit dem konzentrierteren Alkali verbundene Salzlösung positiv. Schaltet man statt des Natrons Schwefel-

<sup>1)</sup> Es sind wie früher Äquivalentzahlen gemeint; die Schwefelsäure z. B. enthält 24.5 g im Liter.

säure ein, so wird die mit der verdünnteren Säure verbundene Salzlösung positiv.

Gegen diese Arbeiten bedeuten die sehr fleissigen Untersuchungen von Pagliani<sup>1)</sup> keinen Fortschritt, da bei ihnen Platinelektroden in verschiedenen Flüssigkeiten zur Anwendung kamen, deren etwaige Potentialverschiedenheiten in die Resultate eingehen und nicht eliminiert werden können.

20. **Einzelne Potentialunterschiede zwischen Flüssigkeiten.** Die Versuche, über welche vorstehend berichtet wurde, geben stets Summen von mindestens drei Potentialunterschieden, welche man unmittelbar ebensowenig in ihre Glieder auflösen kann, wie bei den gewöhnlichen Voltaschen Ketten. Mit Hilfe von kondensatorähnlichen Vorrichtungen haben Kohlrausch, Gerland, Hankel u. a. auf ähnliche Weise wie an Metallen auch an Flüssigkeiten Potentialunterschiede zu messen versucht.

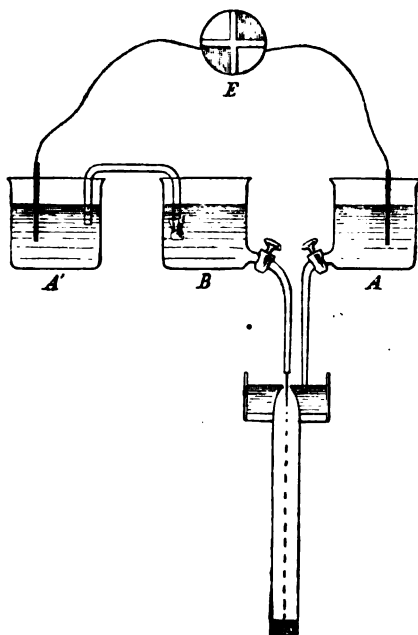


Fig. 56.

Doch trifft diese Methoden derselbe Einwand, wie jene: man misst nicht die Potentialdifferenzen der Flüssigkeiten gegeneinander allein, sondern gleichzeitig die gegen Luft. Dieser Einwand trifft in gleicher Weise eine sonst gut erdachte Methode von Bichat und Blondlot<sup>2)</sup>. Wie W. Thomson erwiesen hat, nimmt eine isolierte Flüssigkeit, welche aus einer Öffnung in Tropfenform ausfließt, genau das Potential an, welches am Orte der Tropfenbildung herrscht, indem die abfließenden Tropfen so lange die Elektrizität abführen, bis das Potential hergestellt ist. Die Autoren verwerten diesen Apparat in folgender Weise: Ein 40 cm langes, 4 cm weites Glasrohr wird oben bis auf 1 cm verengt und dort mit einem ring-

förmigen Gefäß umgeben, in welches die Flüssigkeit beständig einströmt. Dadurch fließt über die verengte Öffnung die Flüssigkeit beständig ab und rieselt längs der inneren Wand herab. Die Flüssigkeit B (Fig. 56)

<sup>1)</sup> Atti Acc. Torino 21, 518. 1886 nach Beibl. 10, 710. 1886.

<sup>2)</sup> C. r. 97, 1202. 1888.

kommt in ein isoliertes Gefäß, aus dem sie in einem dünnen Strahle zentral in das Rohr fließt; der Strahl löst sich in Tropfen auf und führt B auf dasselbe Potential, welches A hat.

Jetzt wird ein drittes Gefäß A' mit der Flüssigkeit A gefüllt und durch einen Heber mit B verbunden; zwischen A' und B stellt sich dann ein Potentialunterschied her, welcher durch die Berührung beider Flüssigkeiten entstanden ist. In A und A' kommen gleichartige Metallplatten, welche mit dem Elektrometer E verbunden werden; ihre Potentialunterschiede mit der Flüssigkeit A sind beiderseits gleich und heben sich auf. Da A und B auf gleichem Potential stehen, so ist der Potentialunterschied zwischen A und A' der gesuchte, welcher von der Berührung der beiden Flüssigkeiten herrührt, falls zwischen den beiden Flüssigkeiten und der atmosphärischen Luft keine Potentialunterschiede bestehen.

Die Messungen nach dieser Methode<sup>1)</sup> haben die Autoren nicht systematisch an einer Reihe von Stoffen durchgeführt, sondern sie geben eine ziemlich willkürliche Auswahl. Für die meisten Bestimmungen diente eine zehnpromtente Lösung von Natriumsulfat. Es wurden folgende Potentialunterschiede in Volts bestimmt; das Potential der Natriumsulfatlösung ist gleich Null gesetzt.

|                                           |                 | Volt    |
|-------------------------------------------|-----------------|---------|
| Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10)          | — Natriumsulfat | — 0.148 |
| Salpetersäure des Handels                 | — „             | — 0.677 |
| Salzsäure, reine, des Handels             | — „             | — 0.575 |
| Kalilösung (1 Kali, 5 Wasser)             | — „             | + 0.052 |
| Kalilösung (3 Kali, 5 Wasser)             | — „             | + 0.154 |
| Zinksulfat (1 : 3)                        | — „             | 0.000   |
| Kupfersulfat, gesättigt                   | — „             | 0.000   |
| Zinksulfat 1 : 3 — Kupfersulfat gesättigt |                 | 0.000   |

Die Messungen sind bis auf 0.002 genau; die einzelnen Bestimmungen fallen sehr übereinstimmend aus und zeigen nicht die Abweichungen, wie sie bei festen Stoffen vorkommen.

In einer späteren Mitteilung<sup>2)</sup> benutzten dieselben Autoren eine andere Methode. Auf Grundlage eines von Lippmann aufgestellten Theorems hat Helmholtz (s. w. u.) gezeigt, dass die Kapillaritätskonstante zwischen Quecksilber und einem Elektrolyt dann ihr Maximum erreicht, wenn durch eine passende Polarisierung des Quecksilbers das Potential desselben gleich dem des Elektrolyts gemacht wird. Dies Maximum kann man beobachten, wenn man in einem kegelförmigen Kapillarrohr einen

<sup>1)</sup> C. r. 97, 1293. 1883.

<sup>2)</sup> C. r. 100, 791. 1885.

Quecksilbertropfen durch Druck an eine bestimmte Stelle bringt, während der Meniskus von der fraglichen Lösung berührt wird. Wächst durch Verbindung des Tropfens mit einer Elektrizitätsquelle die Kapillaritätskonstante, so rückt der Quecksilberfaden nach dem weiteren Ende der Kapillare. Man steigert nun die elektromotorische Kraft, bis der Faden eben beginnt umzukehren: in diesem Augenblicke ist die angewandte elektromotorische Kraft gleich und entgegengesetzt dem zwischen Quecksilber und der Flüssigkeit auftretenden Potentialunterschied. Man erfährt auf diese Weise zunächst nur Potentialunterschiede  $\text{Hg} - L_1$ ,  $\text{Hg} - L_2 \dots$ , wo  $L_1, L_2 \dots$  verschiedene Flüssigkeiten sind. Setzt man aber eine Flüssigkeitskette aus denselben Flüssigkeiten mit Quecksilberelektroden an, so erhält man mittels derselben die Grösse  $(\text{Hg} - L_1) + (L_1 - L_2) + (L_2 - \text{Hg})$  und kann, da das erste und dritte Glied bekannt ist, das mittlere berechnen. Auf diese Weise ist man von etwaigen Potentialunterschieden zwischen der Flüssigkeit und der Luft unabhängig.

Bichat und Blondlot geben an, dass die nach dieser Methode gemessenen Potentialunterschiede nicht nur dem Werte, sondern sogar dem Zeichen nach sich von den nach der Tropfmethode bestimmten unterscheiden. Für Schwefelsäure (1:10) gegen Natriumsulfat (1:26) fanden sie früher  $+0.129$ , während sie jetzt  $-0.20$  finden; dieselbe Natriumsulfatlösung gegen Kali (3:8) gab nach der früheren Methode  $-0.138$ , nach der neuen giebt sie  $+0.475$ . Sie folgern daraus mit Recht, dass zwischen den Flüssigkeiten und der Luft erhebliche Potentialunterschiede bestehen, deren Wert mit der Natur der Flüssigkeit sowohl der Grösse wie dem Zeichen nach wechselt.

21. Die Hauptfrage. Keiner der genannten Autoren, noch der vielen anderen, welche ähnliche Aufgaben behandelt haben, stellte sich in hinlänglich bestimmter Form die Frage, auf welche Weise die elektromotorischen Kräfte in den Flüssigkeitsketten zu stande kommen. Zwar findet sich häufig die Angabe, „dass der chemische Vorgang die Ursache sei“, beachtet man indessen, dass bei den meisten der von Worm Müller untersuchten Ketten chemische Vorgänge im gewöhnlichen Sinne völlig ausgeschlossen sind, so sieht man die ungenügende Beschaffenheit dieser Antwort alsbald ein, abgesehen davon, dass chemische Vorgänge an sich keineswegs das Auftreten von Potentialunterschieden zu bedingen brauchen.

Nun sind Potentialverschiedenheiten in Elektrolyten nach dem Faradayschen Gesetz nicht anders möglich, als vermöge ungleichförmiger Anordnung der Ionen, derart, dass die positiven Gebiete einen Überschuss von Kationen, die negativen einen Überschuss von Anionen

enthalten müssen. Sowie daher durch irgend eine Ursache eine solche Ungleichförmigkeit hervorgerufen wird, müssen Potentialunterschiede die Folge sein.

Eine derartige Ursache ist nun, wie W. Nernst<sup>1)</sup> zuerst erkannt hat, in der Ungleichheit der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen gegeben. Grenzt die Lösung eines Elektrolyts, z. B. Chlorwasserstoff, an reines Wasser (oder besser eine sehr verdünnte Lösung desselben Elektrolyts), so werden beide Ionen, die wegen ihrer notwendig gleichen Zahl unter gleichem osmotischen Druck stehen, von gleich grossen Drucken in das Wasser hineingetrieben. Sie folgen diesem Antrieb aber mit Geschwindigkeiten, die im Verhältnis ihrer Beweglichkeiten, d. h. ihrer elektrolytisch gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten stehen, und es erfolgt, wenn diese Geschwindigkeiten nicht gleich sind, eine Trennung der Ionen, und somit eine Trennung der an ihnen haftenden Elektrizitätsmengen, welche einen entsprechenden Potentialunterschied zur Folge hat. Dadurch entstehen elektrostatische Kräfte zwischen den verschiedenen Schichten, welche die schnelleren Ionen zurückhalten, die langsameren beschleunigen, so lange bis die Geschwindigkeit bei den Ionen gleich gross geworden ist.

Es muss daher das Wasser, resp. die verdünnte Lösung stets das Potential des schnelleren Ions annehmen. Da Wasserstoff und Hydroxyl schneller als alle anderen Ionen wandern, so muss demnach jede Säure gegen ihre verdünnte Lösung negativ, jede Basis in gleichem Falle positiv werden.

In den Flüssigkeitsketten ist somit die Ursache der Potentialdifferenz ausschliesslich in dem Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen zu suchen. Chemische Vorgänge kommen, wie auch die Erfahrung gelehrt hat, als solche gar nicht in Betracht.

**22. Theorie der Flüssigkeitsketten.** Die Grundlagen einer Theorie der Flüssigkeitsketten lieferte W. Nernst im folgenden Jahre in seiner schon mehrfach erwähnten Habilitationsarbeit<sup>2)</sup>. Sei in der konzentrierten Lösung der Druck beider Ionen  $p_1$ , in der verdünnten  $p_2$ , so wird beim Durchgang der Elektrizitätsmenge  $\varepsilon_0$  durch die Grenzschicht der Bruchteil  $\frac{u}{u+v}$  eines Grammäquivalents des Kations in positivem Sinne, und der Teil  $\frac{v}{u+v}$  des Anions im negativen Sinne gewandert sein,  $u$  und  $v$  die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, resp. des Anions darstellen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 2, 617. 1888.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 129. 1889.

Dadurch ist also die Menge  $\frac{u}{u+v}$  des Kations (wenn wir uns den Strom von der konzentrierteren Lösung zu verdünnteren geführt denken) aus dem Gebiete des Druckes  $p_1$  in das des Druckes  $p_2$  und die zugehörige osmotische Energie ist (S. 826)  $RT \ln \frac{p_1}{p_2}$  für ein Grammäquivalent, also  $\frac{u}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$  für die bewegte Menge.

Gleichzeitig ist aber die Menge  $\frac{v}{u+v}$  des Anions aus dem Gebiete niederen Druckes in das des höheren bewegt worden, und dazu hat die Energie  $\frac{v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$  aufgewendet werden müssen. Der gesamte Energiegewinn ist demnach  $\frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ , und setzen wir wie früher die elektrische Energie  $\pi \epsilon_0$  gleich der osmotischen, so erhalten wir für die elektromotorische Kraft bei der Berührung zweier verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyts den Wert

$$\pi = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{\epsilon_0} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{u-v}{u+v} 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Die Formel hat wiederum die grösste Ähnlichkeit mit den S. 829 und 832 erhaltenen, nur dass statt des Faktors 1 oder  $\frac{v}{u+v}$ , resp.  $\frac{u}{u+v}$  der Faktor  $\frac{u-v}{u+v}$  auftritt. Dadurch ergibt sich, dass die hier auftretenden elektromotorischen Kräfte, da sie dem Unterschiede der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten proportional sind, im allgemeinen kleiner als jene ausfallen. Ist  $u=v$ , so wird der Faktor  $\frac{u-v}{u+v}$  Null, und damit auch die elektromotorische Kraft; ein Elektrolyt, dessen beide Ionen gleichschnell wandern, kann daher niemals Anlass zu Potentialunterschieden zwischen Lösungen verschiedener Konzentration geben. In solchem Falle befinden sich ziemlich angenähert die Halogenverbindungen des Kaliums, KCl, KBr und KJ.

Die vorangegangenen Entwicklungen gelten für einwertige Ionen. Bei mehrwertigen Ionen treten etwas verwickeltere Ausdrücke auf, die im allgemeinen Falle zu der Formel führen

$$\pi = \frac{\frac{u}{n} - \frac{v}{n'}}{\frac{u}{n} + \frac{v}{n'}} \cdot \frac{RT}{\epsilon_0} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\frac{u}{n} - \frac{v}{n'}}{\frac{u}{n} + \frac{v}{n'}} 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2},$$

wo  $n$  die Valenz des Kations,  $n'$  die des Anions ist.

Diese Betrachtungen ergeben die Potentialunterschiede nur für den Fall der Berührung zweier ungleich konzentrierter Lösungen desselben Elektrolyts. Wie sich die Sache im Falle verschiedener Elektrolyte gestattet, ergibt sich aus ihnen nicht.

23. **Spannungsreihe bei Lösungen verschiedener Konzentration.** Schaltet man mehrere verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyts hintereinander, in welchen die osmotischen Drucke der Ionen nacheinander  $p_1, p_2, p_3 \dots p_n$  betragen, so entstehen an den Berührungsstellen entsprechende elektromotorische Kräfte von der Gestalt

$$\pi_{12} = k \log \frac{p_1}{p_2}, \pi_{23} = k \log \frac{p_2}{p_3}, \pi_{34} = k \log \frac{p_3}{p_4}, \dots \pi_{n-1, n} = k \log \frac{p_{n-1}}{p_n},$$

wo  $k$  die Konstante  $\frac{u-v}{u+v} 0.0002 T$  bedeutet. Zwischen den äussersten Lösungen besteht der Potentialunterschied, welcher gleich der Summe jener einzelnen Unterschiede ist, nämlich

$$\Sigma \pi = k \left( \log \frac{p_1}{p_2} + \log \frac{p_2}{p_3} + \dots + \log \frac{p_{n-1}}{p_n} \right) = k \log \frac{p_1}{p_n}.$$

Andererseits ist der Potentialunterschied bei unmittelbarer Berührung der beiden äussersten Lösungen

$$\pi_{1n} = k \log \frac{p_1}{p_n},$$

d. h. gleich dem vorigen. Es geht daraus hervor, dass verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyts untereinander eine „Spannungsreihe“ bilden müssen, so dass der Potentialunterschied nur von der Beschaffenheit der Endglieder, nicht von der der Zwischenglieder abhängt.

Man kann dieses Ergebnis auch unmittelbar der Betrachtung entnehmen, dass an der Berührungsstelle zweier ungleich konzentrierter Lösungen sich notwendig in kürzester Zeit durch Diffusion eine Stufenfolge aller möglichen Konzentrationen herstellen muss, welche zwischen den äussersten Werten liegen. Da es ohne Belang ist, welche Ausdehnung die einzelnen Anteile haben, so kann die Zwischenschaltung von Lösungen mittlerer Konzentration an dem Zustande nichts ändern.

Aus der Gleichung geht indessen auch hervor, dass Lösungen beliebiger, ausserhalb des Gebietes der Endwerte liegender Konzentration zwischengeschaltet werden können. Auch dieser Schluss lässt sich durch eine ähnliche Betrachtung veranschaulichen. Wenn z. B. eine konzentriertere Lösung eingeschaltet ist, so findet zwischen der ersten und ihr eine bestimmte Potentialänderung statt, welche sich auf der anderen Seite bis zu dem Punkte, wo die Konzentration der ersten

Lösung herrscht, in entgegengesetztem Sinne wiederholt. Bis zu diesem Punkte ist also der gesamte Potentialunterschied Null, und der übrigbleibende Wert wird wieder durch den osmotischen Druck  $p_1$  in diesem Punkte, der dem der ersten Lösung gleich ist, und den osmotischen Druck  $p_n$  der letzten Lösung bestimmt.

Der experimentelle Nachweis der Spannungsreihe ist von mehreren Forschern erbracht worden, z. B. von Wild<sup>1)</sup>. Besonders auffällig hat Paalzow<sup>2)</sup> für Flüssigkeitsketten im allgemeinen nachgewiesen, dass, wenn man eine solche mit möglichst scharfen Trennungsf lächen herstellt, sie kompensiert und dann die Trennungsf lächen durch Umrühren mit einem Glasstabe zerstört, das Galvanometer in Ruhe bleibt. Die elektromotorische Kraft ändert sich somit nicht, wenn man das Gebiet innerhalb dessen die Stoffe ineinander diffundieren, erheblich erweitert.

**24. Das Superpositionsprinzip.** Durch den im vorigen Paragraphen erörterten Umstand, dass verschieden konzentrierte Lösungen desselben Stoffes miteinander eine Spannungsreihe bilden, ist die Möglichkeit einer unmittelbaren Messung ihrer Potentialunterschiede an Ketten aus solchen Lösungen ebenso ausgeschlossen, wie bei den dem Voltaschen Gesetz gleichfalls unterworfenen Metallen. Um daher die Formel prüfen zu können, bedarf es komplizierter Anordnungen und eines entsprechenden Gesetzes, um die durch diese Anordnungen herbeigeführten Verhältnisse berücksichtigen zu können.

Ein solches allgemeines Gesetz ist von W. Nernst<sup>3)</sup> unter dem Namen des Superpositionsprinzipes aufgestellt und folgendermassen formuliert worden:

„Die in zwei aus Lösungen von Elektrolyten gebildeten gleichgeformten Systemen wirksamen elektromotorischen Kräfte haben in korrespondierenden Punkten gleiche Grösse und Richtung, wenn die beiden Systeme sich nur darin unterscheiden, dass, wenn in einem die Partialdrucke der positiven Ionen in irgend einem Punkte  $p_1', p_2', \dots$ , der negativen  $p_1'', p_2'', \dots$  betragen, dann die entsprechenden Grössen in dem anderen Systeme  $np_1', np_2', \dots$  und  $np_1'', np_2'', \dots$  sind.“

Es sind mit anderen Worten nur die relativen, nie die absoluten Konzentrationen der Ionen für die elektromotorischen Kräfte von Flüssigkeitsketten massgebend.

Der Beweis für diesen Satz ist von Nernst nicht streng geführt

<sup>1)</sup> Pogg. 103, 385. 1858.

<sup>2)</sup> Pogg. Jubelbd. 646. 1874.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 133. 1889.



worden. Ein grosses Mass von Wahrscheinlichkeit besitzt er zunächst dadurch, dass in sämtlichen bisher entwickelten Formeln, welche den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und elektromotorischer Kraft unter verschiedenartigen Bedingungen darstellen, die osmotischen Drucke stets als Verhältniszahlen vorkommen, wie es das Prinzip verlangt. Dies aber rührt daher, dass für jede beliebige isotherme Bewegung eines gelösten Ions aus einem Druckgebiet  $p_1$  in ein anderes  $p_2$  die Energieänderung gleich  $RT(\ln p_1 - \ln p_2) = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$  ist, also nur vom Verhältnis der Drucke, nicht von deren absoluten Werten abhängt. Da somit alle möglichen Bewegungen der Ionen diesem Gesetz unterliegen, müssen es auch die thatsächlich bei der Berührung irgend welcher Lösung stattfindenden thun.

Bei seinen später zu erwähnenden Arbeiten hat übrigens Planck gelegentlich genauer Verfolgung der Bewegungen der Ionen infolge ihrer osmotischen und elektrostatischen Kräfte das Superpositionsprinzip wiedergefunden, so dass es als theoretisch genügend begründet angesehen werden darf.

Die experimentelle Bestätigung des Prinzipes hat Nernst in mehreren Fällen erbracht. So ergab eine Kette Hg, HgCl, HCl 10·2, KCl 10, HgCl, Hg die elektromotorische Kraft 0·0275 Volt, während die zehnfach verdünntere Kette Hg, HgCl, HCl 102, KCl 100, HgCl, Hg 0·0276 Volt, also auf 0·0001 Volt den gleichen Wert gab. Die Zahlen hinter den chemischen Zeichen geben dabei die Verdünnung in Litern auf ein Gramm-Formelgewicht an. Weitere experimentelle Bestätigungen ergeben sich aus den alsbald zu erwähnenden Messungen in Flüssigkeitsketten, die unter Voraussetzung der Gültigkeit des Prinzipes durchgeführt worden sind. Somit lässt sich das Prinzip auch als von seiten der Erfahrung bestätigt ansehen.

**25. Prüfung der Formeln.** In Ketten von der Anordnung KCl 10, KCl 100, HCl 100, HCl 10, KCl 10 sind von den vier elektromotorischen Kräften an den Berührungsstellen zwei, nämlich KCl 10, KCl 100 und HCl 100, HCl 10, solche, die der Formel auf S. 844 unterliegen. Die beiden anderen, nämlich KCl 100, HCl 100 und HCl 10, KCl 10 müssen nach dem Superpositionsprinzip einander gleich sein, und da sie in entgegengesetzter Anordnung liegen, heben sie sich auf. Die elektromotorische Kraft wird demnach die Summe der beiden erstgenannten Potentialunterschiede sein und hat den Wert

$$\pi = \left( \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \right) 0\cdot0002 \, T \log \frac{p_1}{p_2},$$

wo  $u_1, v_1$  die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des ersten Elektrolyts sind, während  $u_2, v_2$  sich auf den zweiten beziehen. Das Minuszeichen rührt daher, dass an der zweiten Berührungsstelle die Konzentrationen die umgekehrte Anordnung haben.

Solche Ketten sind von Nernst<sup>1)</sup> zur Prüfung seiner Formel, sowie des Superpositionsprinzipes mehrfach untersucht worden; die nachstehende Tabelle zeigt einige seiner Ergebnisse:

| Elektrolyte                                       | $\pi$ beob. | $\pi$ ber. |
|---------------------------------------------------|-------------|------------|
| KCl, NaCl                                         | 0.0111      | 0.0132     |
| KCl, LiCl                                         | 0.0183      | 0.0203     |
| KCl, $\text{NH}^+\text{Cl}$                       | 0.0004      | 0.0010     |
| $\text{NH}^+\text{Cl}$ , NaCl                     | 0.0098      | 0.0122     |
| KCl, HCl                                          | — 0.0357    | — 0.0383   |
| HCl, $\text{HNO}^3$                               | — 0.0378    | — 0.0400   |
| KCl, $\text{C}^+\text{H}^{11}\text{SO}^3\text{H}$ | — 0.0469    | — 0.0502   |

Die unter  $\pi$  beob. und  $\pi$  ber. stehenden Zahlen stimmen der Grössenordnung und dem Zeichen nach miteinander überein, nur sind die berechneten Werte ziemlich regelmässig um rund 10 Prozent grösser, als die beobachteten. Die Ursache dieser durchgehenden Abweichung ist von Nernst nicht ausfindig gemacht worden. Sie ist nicht bedeutend genug, um einen Zweifel an der wesentlichen Richtigkeit der Theorie zu rechtfertigen, fordert aber wegen ihrer Regelmässigkeit zu einer eingehenden Untersuchung auf.

**26. Untersuchungen von M. Planck.** Im Anschlusse an die vorerwähnten Arbeiten von W. Nernst stellte sich M. Planck die Aufgabe, die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Lösungen beliebiger Elektrolyte allgemein zu berechnen. In seiner ersten Abhandlung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand stellte er, wie vorher Nernst, die allgemeine Differentialgleichung für ein unter dem Einflusse seiner osmotischen und elektrostatischen Kräfte sich bewegendes Ion auf und untersuchte gleichzeitig näher die Vorgänge bei der Ausbildung der Potentialdifferenz vom Augenblicke der Berührung der beiden Lösungen ab. Es ergab sich, dass der (der Messung allein zugängliche) stationäre Zustand sich mit einer Geschwindigkeit ausbildet, welche von der Grössenordnung der Geschwindigkeit des Lichtes, oder elektrischer Wellen in metallischen Leitern ist, so dass man sich praktisch auf die Beobachtung des stationären Zustandes beschränken kann und muss. Dieser wird, wenn man

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 155. 1889.

<sup>2)</sup> Wied. 39, 161. 1890.

Bewegungen in einer Richtung allein in Betracht zieht, durch die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] + \frac{RT}{\varepsilon_0} \Delta(U - V) = 0$$

dargestellt, wo  $x$  die Koordinate, nach welcher die Bewegung stattfindet,  $\varphi$  die elektromotorische Kraft und  $U$  und  $V$  die Summen

$$U = u_p + u'p' + u''p'' + \dots \quad V = v_q + v'q' + v''q'' + \dots$$

sind, in denen  $u$  und  $p$  die Geschwindigkeit und den Druck der Kationen,  $v$  und  $q$  dieselben Grössen der Anionen darstellen.

Die Integration dieser Gleichung wird in einer zweiten Arbeit<sup>1)</sup> ausgeführt. Derselben stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass allgemein gesprochen unendlich viele Anordnungen in einer gegebenen Zeit nach der Berührung der Lösung möglich sind. Unter diesen ist aber ein einziger relativ dauernd, nämlich nur nach Massgabe der fortschreitenden Diffusion veränderlich, während die anderen nur momentan bestehen können und sich jenem beständig nähern müssen.

Das Ergebnis der Rechnung, deren Einzelheiten hier nicht wiederzugeben sind, ist

$$\pi = 0.0002 T \log \xi,$$

wo  $\xi$  durch die Gleichung

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}$$

definiert ist; wie man unmittelbar sieht, hat  $\xi$  den Charakter einer reinen Zahl. Die Grössen  $c$  bedeuten die Gesamtkonzentrationen aller positiven, und somit aller negativen Ionen an den beiden untersuchten Stellen (Grammmolekeln pro Kubikcentimeter), während  $U$  und  $V$  die Summen

$$U = u_p + u'p' + u''p'' + \dots \quad V = v_q + v'q' + v''q'' + \dots$$

bedeuten.

Da die Definitionsgleichung in Bezug auf  $\xi$  transcendent ist, lässt sie sich nicht allgemein lösen. Doch ersieht man, dass die Gesamtkonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  nur miteinander als Verhältniszahl verbunden  $\xi$  bestimmen, was dem Superpositionsprinzip von Nernst entspricht. Ferner liegt  $\xi$  stets zwischen  $\frac{u_1}{u_2}$  und  $\frac{v_2}{v_1}$ . Werden beide gleich, so ist

$\xi = \frac{u_1}{u_2} = \frac{v_2}{v_1}$ , und man kann  $\pi$  unmittelbar berechnen. Damit ferner

<sup>1)</sup> Wied. 40, 561. 1890.

$\xi = 1$ , als  $\log \xi = 0$  wird, muss  $u_1 + v_2 = v_1 + u_2$  sein, wie man sich leicht durch Einsetzung des Wertes in die Definitionsgleichung überzeugt. Ist  $u_1 + v_2 > v_1 + u_2$ , so ist  $\xi$  und damit  $\pi$  positiv, und umgekehrt.

Für den Fall verschieden konzentrierter Lösungen eines Elektrolyts haben wir

$$U_1 = u c_1, U_2 = u c_2 \\ V_1 = v c_1, V_2 = v c_2,$$

also

$$\frac{U_1}{V_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{c_2}{c_1}.$$

Wird dies in die Hauptgleichung gesetzt, so folgt  $\ln \xi = \frac{v-u}{v+u} \ln \frac{c_2}{c_1}$ ,

$$\pi = 0.0002 T \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2},$$

die Gleichung von Nernst (S. 844), in welcher an Stelle des Verhältnisses der osmotischen Drucke das gleiche der Konzentrationen erscheint.

Man erhält ferner leicht berechenbare Werte von  $\xi$ , wenn man  $c_1 = c_2$  setzt, d. h. die Gesamtkonzentrationen der Ionen beider Lösungen gleich macht. Alsdann folgt unmittelbar

$$\xi = \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2},$$

und der Potentialunterschied ist

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2},$$

und für je einen einzigen Elektrolyt

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{u' + v''}{u'' + v'}.$$

Messungen solcher Ketten sind von Nernst ausgeführt worden, und Planck hat folgende Vergleichstafel berechnet

|            | $\pi$ beob. | $\pi$ ber. |
|------------|-------------|------------|
| HCl, KCl   | 0.0285      | 0.0282     |
| HCl, NaCl  | 0.0350      | 0.0334     |
| HCl, LiCl  | 0.0400      | 0.0358     |
| KCl, NaCl  | 0.0040      | 0.0052     |
| KCl, LiCl  | 0.0069      | 0.0077     |
| NaCl, LiCl | 0.0027      | 0.0024.    |

Die Übereinstimmung kann als durchaus genügend gelten.

Eine weitere Prüfung dieser und der von Nernst gegebenen Formeln hat Negbauer<sup>1)</sup> vorgenommen. Bis auf die mit Quecksilbersulfat

<sup>1)</sup> Wied. 44, 737. 1891.

angesetzten Ketten, bei denen ein Versehen vorgekommen zu sein scheint, stimmen die gefundenen und berechneten Zahlen gut überein.

Die obenstehenden Gleichungen gelten nur für einwertige Ionen. Der Fall, dass Ionen von verschiedener Valenz vorkommen, ist wegen rechnerischer Schwierigkeiten nicht behandelt worden. Sind lauter  $n$ -wertige Ionen vorhanden, so geht der Ausdruck einfach über in

$$n\pi = 0.0002 T \log \xi;$$

die elektromotorische Kraft hat unter sonst gleichen Umständen nur den  $n$ -ten Teil des Wertes, den sie bei einwertigen Ionen hat.

Durch diese Entwicklung ist die Theorie der Flüssigkeitsketten vollständig gegeben, soweit Ionen von gleicher Valenz in Frage kommen, und, was nicht zu vergessen ist, unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation. Ist diese nicht erfüllt, so entstehen ungemein grosse Schwierigkeiten, deren Überwindung bisher noch nicht versucht worden ist.

**27. Der elektrolytische Lösungsdruck.** Es sei ein Metall in der Lösung seines Salzes gegeben; mittels der durchtretenden Elektrizitätsmenge  $n_0 \epsilon_0$  löst sich ein Gramm-Atomgewicht des Metalles in der Lösung auf. Hierbei wird osmotische Energie in elektrische verwandelt, und wir haben ähnliche Betrachtungen wie früher anzuwenden.

Der höchste osmotische Gegendruck, unter welchem das Metall noch eben im stande ist, Ionen in die Lösung zu senden, sei  $P$ . Dann besteht, wenn in der mit dem Metall in Berührung befindlichen Lösung der tatsächliche osmotische Druck der Metallionen  $p$  beträgt, die umkehrbare isotherme Änderung der Volumenergie aus zwei Teilen. Der erste wird erhalten, indem man ein Atomgewicht Ionen unter dem konstanten Maximaldruck  $P$  enthalten lässt, und der zweite, indem man durch Aufnahme von Wasser die Lösung vom Druck  $P$  auf  $p$  bringt. Die zugehörigen

Energiearten sind  $Pv$  und  $\int_p^P v dp$ . Wendet man die Gasgesetze an, so

ist  $Pv = RT$  und das zweite Glied gleich  $RT \ln \frac{P}{p}$ , oder  $-RT \ln \frac{p}{P}$  beide

zusammen daher  $RT \left(1 - \ln \frac{p}{P}\right)$ . Dieser Wert ist negativ zu nehmen,

da bei dem Vorgange die Volumenergie abgenommen hat; wir können daher die Änderung der Volumenergie schreiben

$$RT \left( \ln \frac{P}{p} - 1 \right).$$

Die elektrische Arbeit ist gleich  $n_0 \epsilon_0 \pi$ ; dabei bedeutet  $\pi$  den Potentialunterschied zwischen dem Metall und der Lösung, und  $n_0$  wie

früher die Wertigkeit der Kationen. Das Produkt ist positiv zu nehmen, wenn das Potential in der Richtung des positiven Stromes ansteigt.

Setzt man wiederum beide Energien einander gleich und formt um, so folgt

$$\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \left( \ln \frac{P}{p} - 1 \right)$$

für den Potentialunterschied zwischen dem Metall und seiner Lösung.

Die unbekannte Grösse  $P$  erscheint in derselben Gestalt, wie in den früheren Formeln die osmotischen Drucke der verschieden konzentrierten Lösungen. Nernst<sup>1)</sup> fasst daher  $P$  als den Druck auf, mit welchem das Metall seine Ionen in Lösung zu schicken strebt, und nennt ihn den elektrolytischen Lösungsdruck (die elektrolytische Lösungstension). Derselbe ist vollkommen analog dem osmotischen Lösungsdruck, welcher gleichfalls von Nernst eingeführte Begriff früher (I, 813 u. ff.) ausgiebige und anschauliche Anwendung gefunden hat.

Ist  $p$ , der osmotische Druck in der Lösung, gleich Null, so wird der Potentialunterschied  $\pi$  zwischen Metall und Lösung unendlich gross, wie Helmholtz zuerst betont hat. Daraus geht hervor, dass es kein reines Wasser giebt, denn gäbe es welches, so würden aus jedem damit in Berührung stehenden Metall, welches Ionen zu bilden vermag, alsbald welche in das Wasser übertreten. Ein gleicher Schluss gilt übrigens auch für gewöhnliche Lösung, indem die Auflösung einer begrenzten Menge eines beliebigen Stoffes in absolut reinem Wasser eine unbegrenzte Arbeitsmenge erzeugen würde, und ebenso für die Nichtexistenz eines absoluten Vakuums, denn auch für die isotherme Ausdehnung eines Gases ist die zu erlangende Volumenergie gleich  $RT \ln \frac{P}{p_0}$  und wird unendlich gross, wenn  $p_0 = 0$  wird.

Die Grösse  $P$ , der elektrolytische Lösungsdruck, ist eine dem Metall eigentümliche Konstante, welche im übrigen nur noch von der Temperatur abhängt, und zwar meist mit wachsender Temperatur zunimmt. Die Werte von  $P$  sind im allgemeinen ungeheuer hoch oder ungeheuer klein. In einem Daniellschen Element, dessen elektromotorische Kraft 1.06 Volt ist, rührt diese wesentlich von dem Verhältnis der Lösungsdrucke von Zink und Kupfer gegen ihre Sulfate her; richten wir uns so ein, dass die osmotischen Drucke in beiden Lösungen gleich sind, so haben wir

$$1.06 = \frac{RT}{2\epsilon_0} \left( \ln \frac{P_{zn}}{p} - \ln \frac{P_{cu}}{p} \right) = \frac{RT}{2\epsilon_0} \ln \frac{P_{zn}}{P_{cu}}, = \frac{0.0002}{2} T \log \frac{P_{zn}}{P_{cu}}$$

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 4, 129. 1889.

und bei Zimmertemperatur,  $T = 290$ ,

$$\log \frac{P_{zn}}{P_{cu}} = 36.5$$

oder

$$P_{zn} = 10^{36.5} P_{cu}.$$

Der Lösungsdruck des Zinks muss demnach  $10^{36.5}$  mal so gross sein, wie der des Kupfers, was für die Stoffe über alle Vorstellung grosse, resp. kleine Drucke bedingt.

So ungeheuerlich diese Zahlen erscheinen, so entsprechen sie doch den ungemein grossen Energievorräten, welche durch chemische Vorgänge frei gemacht werden. Die Substitution von Kupfer durch Zink entwickelt 500 K. In mechanischem Mass beträgt diese Energiemenge  $500 \times 4.18 \times 10^9 = 2.18 \times 10^{12}$  Erg <sup>1)</sup>.

Die osmotischen Drucke der Ionen in den Lösungen lassen sich in messbarer Weise nicht wohl unter 0.001 und nicht über 100 Atmosphären bringen, so dass für diese äussersten Grenzen die Grösse  $\log \frac{P_2}{P_1} = \log 10^5 = 5$  wird, was mit dem Werte  $T = 290$  für Zimmertemperatur eine äusserste Variation von 0.29 Volt vermöge der Änderung der Konzentration in der Lösung ergibt. In gleichen Grenzen vermag daher die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und seinem Elektrolyt zu variieren. In der That hat J. Moser bei Chlorzink-Konzentrationsketten, wo wegen der Zweiwertigkeit des Zinks der Wert auf die Hälfte heruntergeht, 0.15 Volt als Maximalwert des Potentialunterschiedes beobachtet.

Der Begriff eines jedem Metalle eigenen spezifischen elektrolytischen Lösungsdruckes ist zunächst rein formal eingeführt worden, indem man, was erlaubt ist, der Integrationskonstante auf S. 851 die Form gab, welche für die Symmetrie des Ausdrucks erforderlich war. Dieser Begriff hat indessen daneben den grossen Vorzug, eine überaus anschauliche Vorstellung von dem Zustandekommen der elektromotorischen Kräfte Volta-scher Ketten zu vermitteln, und da seine Benutzung analytisch immer nur die Voraussetzung ausdrückt, dass die fragliche Integrationskonstante von der Natur des Elektrolyts unabhängig ist, so wird die angemessene Anwendung dieser Anschauung keine weitere unbewiesene Hypothese einführen.

**28. Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Metallen und ihren Salzen.** Wir betrachten ein Metall mit grossem Lösungsdruck, wie z. B. Zink. Wird dasselbe in eine Lösung von Zinksulfat gethan, so

<sup>1)</sup> 1 K =  $4.18 \times 10^9$  Erg.

werden zunächst, entsprechend dem Druck, Zinkionen in Lösung gehen. Da sie positiv elektrisch geladen sind, so muss in dem Metall, welches vorher neutral war, eine negative Elektrizitätsmenge nachbleiben, welche nach den allgemeinen Sätzen der Elektrizitätslehre sich an der Oberfläche des Metalls befindet. Diese übt ihre elektrostatische anziehende Wirkung auf die positiven Ionen in der Flüssigkeit aus und vermindert dadurch den Lösungsdruck; der Vorgang setzt sich so lange fort, bis schliesslich der Lösungsdruck des Zinks durch die Anziehung seiner negativen Ladung auf die positiven Ionen im Gleichgewicht gehalten wird. Zur Herstellung dieses Zustandes brauchen nur sehr geringe Mengen von Metall in Lösung zu gehen, da die elektrischen Ladungen der Ionen sehr gross sind.

Wir haben nun folgenden Zustand. Das Zink hat auf seiner Oberfläche negative Elektrizitätsmengen, welche die in der Flüssigkeit befindlichen positiven Ionen elektrostatisch anziehen; diese bilden eine Hülle um das Metall, und die Grenzfläche zwischen beiden ist der Sitz einer elektrischen Doppelschicht. Helmholtz, welchem wir diesen Begriff verdanken<sup>1)</sup>, hat darauf hingewiesen, dass derartige Doppelschichten sich überall bilden müssen, wo zwei Leiter aneinander grenzen, welche durch irgend einen Umstand auf verschiedenem Potential gehalten werden.

Die Potentialdifferenz dieser Doppelschicht hängt einmal von der Natur des Metalls ab, sodann aber von der Konzentration der Ionen in der elektrolytischen Lösung. Denn da ein stationärer Zustand eintritt, wenn in einer gegebenen Zeit ebensoviel Zinkatome als Ionen das Metall verlassen, als Zinkionen sich mit dem Metall durch die elektrostatische Wirkung vereinigen, so wird bei geringerer Konzentration der Ionen im Elektrolyt ein grösserer Potentialunterschied eintreten müssen, bis zwischen den ein- und austretenden Ionen Gleichgewicht besteht, als bei grösserer Konzentration. Die gesetzmässige Formulierung dieses Einflusses ist S. 852 gegeben.

Es sei zweitens ein Metall von sehr kleinem Lösungsdruck gegeben, welches in eine Lösung eines seiner Salze taucht. Dann wird der osmotische Druck der Ionen viel grösser sein, als der Lösungsdruck des Metalls; es werden Ionen in das Metall treten und in demselben ihre positiven Ladungen abgeben. Das Metall ladet sich dadurch positiv, und der Vorgang wird ein Ende erreichen, wenn die elektrostatische Abstossung, welche das positive Metall auf die positiven Ionen ausübt, den weiteren Zutritt von Ionen verhindert. Dieses Gleichgewicht wird

---

<sup>1)</sup> Wied. 7, 337. 1879.



bei geringeren Konzentrationen der Ionen früher, bei grösseren später eintreten, so dass der positive Potentialunterschied eines solchen Metalles gegen die Lösung (entgegengesetzt dem ersten Falle) um so geringer ausfallen wird, je verdünnter die Lösung ist und umgekehrt.

Der Einfluss, welchen die Verdünnung ausübt, folgt im übrigen dem gleichen logarithmischen Gesetz, indem der osmotische Druck  $p$  der Konzentration proportional gesetzt wird. Die Formel für den Potentialunterschied

$$\pi = \frac{RT}{n_e e} \left( \ln \frac{P}{p} - 1 \right)$$

zeigt, dass der Einfluss der Verdünnung von der Natur des Metalls nur insofern abhängt, als der Faktor  $n_e$ , die Wertigkeit der Ionen, verschieden sein kann; bei gleichwertigen Metallen ist er gleich. Im übrigen muss, da  $P$  nur von der Beschaffenheit des Metalls und  $p$  nur von der Konzentration seiner Ionen im Elektrolyt abhängig ist, die Potentialdifferenz des Metalls gegen jedes seiner Salze die gleiche sein, wenn dasselbe in einer Lösung von gleicher Konzentration in Bezug auf das Kation vorliegt. Die Potentialdifferenz hängt daher nicht vom Anion ab.

In Lösungen von beliebigen Elektrolyten, insbesondere Säuren, werden nahezu dieselben Beziehungen gelten, indem sich in jedem Falle unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, welchen man nie absolut ausschliessen kann, Spuren des Metalles auflösen werden, wobei alsbald die eben durchgeführten Betrachtungen eintreten. Nur werden die Erscheinungen weniger regelmässig ausfallen, da die Konzentration der Metallionen und somit der entsprechende osmotische Druck  $p$  mehr von Zufälligkeiten abhängig sein wird. Wie kleine Mengen gelösten Metalls bereits für diesen Zweck genügen, geht aus den Zahlen auf S. 853 hervor. Nehmen wir an, um in die Dimensionen zu gelangen, dass Zink und Kupfer im Daniellschen Element in gleicher Weise am Zustandekommen des Potentialunterschiedes beteiligt seien, so wird, wenn wir eine Lösung voraussetzen, in welcher der osmotische Druck der Metallionen zehn Atmosphären beträgt, der Lösungsdruck des Zinks in runder Zahl  $10^{16}$ , der des Kupfers  $10^{-18}$  Atmosphären sein; eine von diesen Zahlen ist sicher zu klein, die andere zu gross. Einen Druck von einer Atmosphäre hat in runder Zahl eine Lösung, welche ein Grammatomgewicht Kupferionen in 20 Litern enthält; um eine Lösung von  $10^{-18}$  Atmosphären herzustellen, genügt also der  $20 \times 10^{-18}$ ste Teil eines Gramm-Molekulargewichts Kupfer. Dies ist eine Menge, welche von keinem analytischen Hilfsmittel auch nur entfernt nachgewiesen werden kann, und welche an die molekularen Dimensionen heranreicht. Denn in

einem Gramm-Molekulargewicht befinden sich in runder Zahl  $5 \times 10^2$  Atome, woraus folgt, dass in einem Liter einer derartigen Lösung rund 25000, in einem Kubikcentimeter also 25 Atome genügen, um den Druck herzustellen, durch welchen das Kupfer in der Lösung das Potential Null hätte; jede grössere Menge Kupfer in der Lösung würde es positiv erscheinen lassen, wie es sich gewöhnlich zeigt. Selbst wenn wir den Anteil des Kupfers am Potentialunterschiede des Daniellschen Elementes auf den dritten oder vierten Teil schätzen, entzieht sich die Menge Kupfer, welche in der Lösung vorausgesetzt werden muss, um das Kupfer positiv erscheinen zu lassen, weitaus jeder Möglichkeit analytischen Nachweises.

Schreibt man die Formel in der Gestalt

$$\pi = \frac{RT}{n_0 \epsilon} (\ln P - \ln p - 1),$$

so sieht man, dass bei sehr grossen Werten von  $P$  ebenso wie bei sehr kleinen das Glied  $\ln p$ , welches einen mittleren Wert besitzt, nur einen geringen relativen Einfluss auf den Gesamtwert behält, denn der Logarithmus grosser Zahlen hat  $+\infty$ , der kleiner Zahlen hat  $-\infty$  zur Grenze. Der absolute Betrag der Änderungen, welche von  $p$  abhängig sind, bleibt allerdings stets derselbe.

29. **Nochmals die Konzentrationsketten.** Die Formel, welche wir S. 832 für die Potentialdifferenz einer gewöhnlichen Konzentrationskette erhalten haben, war ohne die besondere Untersuchung der einzelnen Potentialunterschiede durch Betrachtung der gesamten Energieänderung erlangt worden. Auf Grund der vorstehend entwickelten Theorie haben wir die Möglichkeit, die vorhandenen drei Potentialunterschiede, nämlich Metall — konzentrierte Lösung, konzentrierte Lösung — verdünnte Lösung, verdünnte Lösung — Metall, einzeln hinzuschreiben, und müssen verlangen, dass ihre Summe gleich dem unmittelbar berechneten Wert ist.

Die drei Potentialunterschiede sind, zunächst für einwertige Ionen,

$$\begin{aligned}\pi' &= 0.0002 T \left( \log \frac{P}{p_1} - m \right), \\ \pi'' &= 0.0002 T \cdot \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2}, \\ \pi''' &= -0.0002 T \left( \log \frac{P}{p_2} - m \right),\end{aligned}$$

wo  $m$ , der Modulus der dekadischen Logarithmen, an die Stelle der Eins in der Formel mit natürlichen Logarithmen zu setzen war. Addiert man  $\pi'$  und  $\pi'''$ , so erhält man  $-0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2}$ , und fügt man hierzu  $\pi''$ , so folgt

$$\pi = 0.0002 T \frac{2v}{u+v} \log \frac{p_2}{p_1},$$

was mit der Gleichung auf S. 832 stimmt, da  $n_1 = 2$  und  $n_e = 1$  zu setzen ist.

Im Falle mehrwertiger Ionen treten die entsprechenden Faktoren  $n$  und  $n'$ , welche die Valenz des Kations und Anions angeben, folgendermassen auf. Die Gleichungen für  $\pi'$  und  $\pi''$  erhalten den Faktor  $\frac{1}{n}$ , da die elektrische Arbeit für den Austritt eines Gramm-Atomgewichts der Kationen gleich  $n\pi\epsilon_0$  ist. Der Ausdruck für  $\pi''$  hat (S. 856) die Gestalt

$$\pi'' = 0.0002 T \frac{\frac{u}{n} - \frac{v}{n'}}{u + v} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Wird hierzu die Summe von  $\pi'$  und  $\pi''$ , nämlich  $-0.0002 T \frac{1}{n} \log \frac{p_1}{p_2}$  addiert, so folgt

$$\pi = 0.0002 T \frac{n + n'}{n n'} \cdot \frac{v}{u + v} \log \frac{p_2}{p_1},$$

welcher mit dem auf S. 832 gegebenen Wert wiederum identisch ist.

Denn in dem dort an Stelle des Faktors  $\frac{n + n'}{n n'}$  stehenden Wert  $\frac{n_1}{n_e}$  ist  $n_e = n$  die Valenz des Kations, und  $n_1$  die Gesamtzahl der Ionen, in welche das Salz zerfällt, bezogen auf ein Atom des Kations. Ein Salz, dessen Kation die Valenz  $n$ , und dessen Anion die Valenz  $n'$  hat, muss aber auf jedes Kation  $\frac{n}{n'}$  Anionen enthalten, und die Gesamtzahl der

Ionen dieses Salzes beträgt somit auf ein Kation bezogen  $1 + \frac{n}{n'} = \frac{n + n'}{n'}$ .

Es ist demnach  $n_1 = \frac{n + n'}{n'}$  und, da  $n_e = n$  ist,  $\frac{n_1}{n_e} = \frac{n + n'}{n n'}$ , was zu beweisen war.

Diese Übereinstimmung ist eine wertvolle Probe auf die Richtigkeit der in den letzten Paragraphen gemachten Voraussetzung, dass der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalls sich als unabhängig von der Natur des ihn berührenden Elektrolyts ansehen lässt. Wir könnten umgekehrt von der Gleichung auf S. 852 ausgehen und von der Gesamtkraft  $\pi$  den von jener Voraussetzung unabhängigen Wert für  $\pi''$  an der Berührungsstelle beider Lösungen in Abzug bringen und erhalten dadurch

$$\pi' + \pi'' = -0.0002 T \frac{1}{n} \log \frac{p_1}{p_2},$$

d. h. die Summe der an den Grenzflächen von Metall und Elektrolyt thätigen elektromotorischen Kräfte hängt nur von den osmotischen Drucken des Kations in beiden Elektrolyten ab. Dies ist nur möglich, wenn der Anteil, welchen das Metall an diesen Kräften hat, beiderseits gleich ist und sich so aus dem Gesamtwert heraushebt, d. h. wenn das Metall einen von der Natur des Elektrolyts unabhängigen spezifischen Lösungsdruck hat, wie dies in der Theorie von Nernst angenommen wird. Dass sich die Konzentrationsketten zweiter Art (S. 634) in ganz ähnlicher Weise behandeln lassen, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden.

30. **Der Temperaturkoeffizient.** Ebenso, wie die Formel der Konzentrationsketten, muss sich die für den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft (S. 820) aus der Betrachtung des Lösungsdruckes ableiten lassen. Haben wir eine Kette vom Typus der Daniellschen, so gilt für diese die Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \ln \frac{P_1}{P_2},$$

falls zwischen den Elektrolyten Potentialunterschiede vermieden sind. Differenziert man, so folgt:

$$d\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} d\left(\ln \frac{P_1}{P_2}\right) + \frac{R}{n_e \epsilon_0} \ln \frac{P_1}{P_2} dT,$$

oder

$$d\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} d\left(\ln \frac{P_1}{P_2}\right) + \frac{\pi}{T} dT,$$

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{T} + \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \frac{d}{dT} \left( \ln \frac{P_1}{P_2} \right).$$

Nun gilt für die Änderung des elektrischen Lösungsdruckes mit Temperatur nach der Analogie die Dampfdruckformel (S. 499)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{vT},$$

wo  $l$  die bei der umkehrbar geführten Verdampfung, resp. Auflösung zugeführte Wärme ist. Machen wir von der Gasgleichung Gebrauch, so ist  $v = \frac{RT}{P}$ , und die Formel wird

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{l}{RT^2}.$$

Wendet man die Gleichung auf beide Elektroden an, so folgt

$$\frac{d}{dT} (\ln P_1 - \ln P_2) = \frac{d}{dT} \left( \ln \frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{l_1 - l_2}{RT^2}.$$

Nun ist  $l_1 - l_2$  der Unterschied beider elektrolytischer Lösungswärmen gleich der Reaktionswärme  $\varrho$  des chemischen Vorganges in der Kette. Da man in der Thermochemie die abgeführten Wärmemengen positiv rechnet, so ist  $l_1 - l_2 = -\varrho$ , und wir haben

$$\frac{d}{dT} \left( \ln \frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{-\varrho}{RT^2}.$$

Wird dies in die obige Gleichung gesetzt, so folgt

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{T} - \frac{\varrho}{n_e \epsilon_0 T^2},$$

oder

$$\pi = \frac{\varrho}{n_e \epsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT}.$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit der S. 820 gegebenen, da  $\frac{\varrho}{n_e}$  gleich der chemischen Energie  $E_c$  für ein Äquivalent des Ions ist.

Wenn auch das Schlussergebnis beider Betrachtungen dasselbe ist, so gewährt uns doch die Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes einen vollständigeren Einblick in den Vorgang, indem sie uns die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft von der Beschaffenheit beider Elektroden zeigt. Wäre die verhältnismässige Änderung des elektrolytischen Lösungsdruckes an beiden Elektroden die gleiche, also  $\frac{d \ln P_1}{dT} = \frac{d \ln P_2}{dT}$ , so wäre  $\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{T}$  die elektromotorische

Kraft nähme proportional der absoluten Temperatur zu. Damit  $\frac{d\pi}{dT} = 0$  ist, muss

$$\frac{\pi}{T} = - \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \frac{d}{dT} \left( \ln \frac{P_1}{P_2} \right),$$

oder

$$\frac{\pi}{T} = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \left( \frac{d \ln P_2}{dT} - \frac{d \ln P_1}{dT} \right)$$

sein, d. h. die verhältnismässigen Änderungen des Lösungsdruckes mit der Temperatur müssen den bestimmten Unterschied  $\frac{\pi n_e \epsilon_0}{RT^2}$  haben.

**31. Ketten mit Amalgamen.** Ein weiterer Fall, welcher eine energetische Berechnung gestattet, tritt ein, wenn man den elektrolytischen Lösungsdruck der metallischen Elektroden dadurch verändert, dass man an Stelle der reinen Metalle Metallgemenge verwendet. Feste Legierungen sind hier aus später zu erörternden Gründen nicht brauchbar, wohl aber eignen sich flüssige Legierungen, insbesondere Amalgame, hierzu.

Die Gesetze, welche hier obwalten, sind zuerst von V. von Türlin<sup>1)</sup> entwickelt worden; unabhängig von ihm und fast gleichzeitig gelangte G. Meyer<sup>2)</sup> zu gleichen Ergebnissen. Dieselben gestalten sich im Anschluss an die bisherigen Betrachtungen folgendermassen.

Es sei eine Kette aus zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Metalls in Quecksilber gebildet; als Elektrolyt dient ein Salz des gleichen Metalls. Dann wird Gleichgewicht nicht vorhanden sein, sondern es muss eine Bewegung des Metalles aus der konzentrierteren Lösung in die verdünntere eintreten, bis der Unterschied aufgehoben ist. Diese Bewegung kann elektrolytisch nur in der Weise eintreten, dass aus der konzentrierteren Elektrode sich das Metall in Gestalt von Ionen auflöst, während an der verdünnteren Legierung sich die Kationen abscheiden und als Metall die Konzentration daselbst vermehren.

Bezeichnen wir mit  $p_1$  und  $p_2$  die osmotischen Drucke, unter denen das Metall in seinen beiden Amalgamen sich befindet, so haben wir für die Überführung von einem Gramm-Molekulargewicht desselben aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung einer Energieänderung von

$$- \int_{p_1}^{p_2} v dp,$$

oder unter Voraussetzung der Gasgesetze von  $RT \ln \frac{p_2}{p_1}$  anzusetzen. Die äquivalente elektrische Energie ist  $n_e \pi \epsilon_0$ , wo  $n_e$  die mit einem Molekulargewicht des Metalles wandernde Zahl von Elektrizitätseinheiten angibt, und wir haben wie früher die Gleichung

$$n_e \pi \epsilon_0 = RT \ln \frac{p_2}{p_1},$$

woraus

$$\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \ln \frac{p_2}{p_1} = 0.0002 \frac{T}{n_e} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Für das Verhältnis der osmotischen Drucke kann man das der Konzentrationen  $\frac{c_2}{c_1}$  setzen und hat demnach

$$\pi = 0.0002 \frac{T}{n_e} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Bestimmt man bei bekanntem  $c$  und  $T$  die elektromotorische Kraft  $\pi$ , so kann man die Zahl  $n_e$  ermitteln, und dividiert man  $n_e$  durch die Zahl der Elektrizitätseinheiten, welche an einem Atom des Metalls

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 340. 1890.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 7, 477. 1891.

haften, so ergibt sich die Anzahl der Atome in der Molekel. Man bestimmt auf diese Weise das Molekulargewicht des in Quecksilber gelösten Metalles.

Versuche zur Prüfung dieser Beziehung sind von G. Meyer<sup>1)</sup> ausgeführt worden und haben sie bestens bestätigt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

| Temp.                                 | $c_1$     | $c_2$      | $\pi$ beob. | $\pi$ ber. |
|---------------------------------------|-----------|------------|-------------|------------|
| <b>Zinkamalgal mit Zinksulfat.</b>    |           |            |             |            |
| 11°6                                  | 0.003366  | 0.00011305 | 0.0419      | 0.0416     |
| 67°5                                  |           |            | 0.0516      | 0.0497     |
| 18°0                                  |           |            | 0.0433      | 0.0425     |
| 18°0                                  |           |            | 0.0415      | 0.0425     |
| 12°4                                  | 0.002280  | 0.0000608  | 0.0474      | 0.0445     |
| 58°2                                  |           |            | 0.0520      | 0.0517     |
| 0.0                                   |           |            | 0.0452      | 0.0426     |
| 60°0                                  |           |            | 0.0520      | 0.0519     |
| <b>Kadmiumamalgal mit Jodkadmium.</b> |           |            |             |            |
| 16°3                                  | 0.001771  | 0.0000530  | 0.0433      | 0.0440     |
| 12°6                                  |           |            | 0.0461      | 0.0431     |
| 60°1                                  |           |            | 0.0562      | 0.0507     |
| 13°0                                  | 0.000594  | 0.00007035 | 0.0260      | 0.0262     |
| 13°3                                  |           |            | 0.0264      | 0.0262     |
| <b>Bleimalgal mit Bleiacetat.</b>     |           |            |             |            |
| 21°1                                  | 0.001811  | 0.0005857  | 0.0143      | 0.0144     |
| 18°8                                  | 0.001396  | 0.0004646  | 0.0141      | 0.0139     |
| <b>Zinnamalgal in Zinnchlorür.</b>    |           |            |             |            |
| 20°0                                  | 0.000792  | 0.0000800  | 0.0271      | 0.0292     |
| 20.9                                  | 0.000587  | 0.0001637  | 0.0153      | 0.0163     |
| <b>Kupferamalgal in Kupfersulfat.</b> |           |            |             |            |
| 17°3                                  | 0.0003874 | 0.0000959  | 0.01815     | 0.0176     |
| 20°8                                  | 0.0004472 | 0.0001665  | 0.0124      | 0.0125     |
| <b>Natriumamalgal.</b>                |           |            |             |            |
| 20°2                                  | 0.0003325 | 0.0000953  | 0.0327      | 0.0317     |
| 18°5                                  | 0.000282  | 0.0000982  | 0.0248      | 0.0267     |
| 12°0                                  | 0.0002233 | 0.0001006  | 0.0174      | 0.0198     |

Beim Natriumamalgal waren Chlornatrium, Natriumkarbonat und Natriumsulfat angewendet worden. Nach der Formel, welche nur die Konzentration der Amalgame enthält, ist die Beschaffenheit des

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 7, 477. 1891.

Elektrolyts gleichgültig, falls er nur das betreffende Kation enthält; die Beobachtung bestätigt diesen Schluss.

Bei der Berechnung der elektromotorischen Kräfte sind überall die Molekulargewichte gleich den Atomgewichten angenommen worden, d. h. es ist für  $n$  die Valenz des Kations gesetzt worden. Die allgemeine Übereinstimmung der beobachteten Zahlen mit den berechneten beweist, dass diese Annahme richtig ist. Der Molekularzustand der Metalle in Quecksilberlösung ist also derselbe wie im Dampfzustande, indem in beiden Fällen die Molekeln aus einzelnen Atomen bestehen. Das gleiche Ergebnis ist von Ramsay (I, 737) mit Hilfe der Dampfdruckverminderung erhalten worden, und wir haben wieder eine der bemerkenswerten Übereinstimmungen der in ganz verschiedenen Gebieten gefundenen Beziehungen.

Man könnte theoretisch gegen den Ansatz der Formel auf S. 860 den Einwand erheben, dass gleichzeitig mit der Überführung des Metalls eine Wanderung der Ionen des Elektrolyts stattfindet, wodurch eine weitere Arbeit bedingt ist, welche noch in Rechnung zu bringen wäre. Indessen kann man die Menge der mit dem Amalgam in Berührung stehenden Lösung stets so gross nehmen, dass die Änderung ihrer Konzentration infolge der Wanderung der Ionen beliebig klein gemacht werden kann, wenn die Einheit des Metalls übergeführt wird, und alsdann geht die hierauf bezügliche Arbeit in Null über. Es ist die Vernachlässigung dieses Umstandes von der Beschaffenheit, wie sie stets in der Thermodynamik als zulässig angesehen worden ist, indem sie nur Fehler zweiter Ordnung in das Ergebnis bringt.

**32. Zweite Methode von Türin.** Eine zweite Beziehung ähnlicher Art ergibt sich aus der Anordnung: Quecksilber, Quecksilbersalz, Amalgam. In diesem Falle ist Quecksilber das transportfähige Metall, und zur Herstellung des Gleichgewichts müsste das ganze reine Quecksilber aufgelöst und mit dem Amalgam vereinigt werden. Es wird also der Strom in umgekehrtem Sinne gehen, wie bei der vorigen Anordnung, indem er in der Flüssigkeit vom reinen Quecksilber zum Amalgam übergeht. Vorausgesetzt ist, dass das Amalgam nicht auf das Quecksilbersalz einwirkt, das aufgelöste Metall muss somit „edler“ als Quecksilber sein. Bei der ersten Methode war das umgekehrte der Fall.

Der Fall ist völlig analog dem, dass in einen mit Wasserdampf gefüllten Raum ein Gefäss mit reinem Wasser und eines mit einer Lösung gebracht wird. Es wird dann das reine Wasser verdampfen und von der Lösung verdichtet werden, da über dieser ein geringerer Dampfdruck besteht, als über dem reinen Wasser. Dem Unterschiede beider Drucke



ist der Potentialunterschied der betrachteten Kette vollkommen analog, indem statt des Dampfdruckes der elektrolytische Lösungsdruck des Quecksilbers zu setzen ist.

Sind nun in dem Amalgam  $w$  Molekeln Quecksilber auf eine Molekel des gelösten Metalls vorhanden, so beträgt die Arbeit zur Entfernung von  $w$  Molekeln Quecksilber aus dem Amalgam (welches in so grosser Menge vorhanden sein soll, dass seine Konzentration hierbei keine Änderung erleidet), falls sie mittels einer halbdurchlässigen Scheidewand vorgenommen wird,  $pv = RT$  (vgl. I, 760). Diese Arbeit ist von der Natur des Vorganges unabhängig, ihr muss also auch die entsprechende elektrische Energie gleich sein. Für die elektrolytische Überführung von  $w$  Molekeln Quecksilber beträgt die elektrische Arbeit aber  $w\pi\epsilon_0$ , wobei gleich auf die Einwertigkeit des Quecksilbers in den Merkursalzen Rücksicht genommen ist, und wir haben aus

$$w\pi\epsilon_0 = RT$$

$$\pi = \frac{RT}{w\epsilon_0}.$$

Um diese Gleichung in Volts zu heben, beachten wir, dass  $RT$  gleich 2 cal. pro Grad, also (S. 74) gleich  $8.37 \times 10^7$  pro Grad ist,  $\epsilon_0$  hat den Wert 96540 Coul. Daraus ergibt sich

$$\pi = \frac{8.37}{96540} \cdot \frac{T}{w} = 0.0000867 \text{ Volt.}$$

Für eine Lösung von 1 zu 100 würde sich bei  $17^\circ$  die elektromotorische Kraft gleich 0.00025 Volt ergeben. Sie ist von der Natur des aufgelösten Metalls und von der des gelösten Quecksilbersalzes völlig unabhängig und wächst gleichfalls proportional der absoluten Temperatur.

Es ist von Interesse, die gleiche elektromotorische Kraft mit Hilfe des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes abzuleiten. Zu diesem Zwecke machen wir die Annahme, dass in derselben Weise, wie der Dampfdruck und die Löslichkeit (I, 729 und I, 813) durch aufgelöste Körper vermindert wird, dies auch mit dem elektrolytischen Lösungsdrucke geschieht. Das Gesetz dieser Verminderung ist für jene Fälle gegeben durch

$$\frac{P - P'}{P} = \frac{n}{N},$$

wo  $P$  der Druck des reinen Lösungsmittels,  $P'$  der der Lösung,  $n$  die Zahl der Molekeln des gelösten Stoffes und  $N$  die der Molekeln des Lösungsmittels ist. Die elektromotorische Kraft einer Kette, deren

Elektroden aber die elektrolytischen Lösungsdrucke  $P$  und  $P'$  haben, ist nach S. 852 gegeben durch

$$\pi = -\frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{P}.$$

Nun weicht  $\frac{P'}{P}$  nicht viel von der Einheit ab und lässt sich daher in der Gestalt  $1 - \alpha$  schreiben, wo  $\alpha = \frac{P - P'}{P}$  ist. Entwickeln wir diesen

Ausdruck in eine Reihe, so folgt, da  $\ln(1 - \alpha) = -\alpha + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{3} + \dots$  ist, wenn wir beim ersten Gliede abbrechen,

$$-\ln \frac{P'}{P} = \frac{P - P'}{P} = \frac{n}{N}.$$

Die elektromotorische Kraft wird demnach

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \cdot \frac{n}{N}$$

oder, da nach der Definition  $\frac{n}{N} = \frac{1}{w}$ ,

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0 w},$$

wie oben gefunden wurde. Die oben gemachte Annahme, dass der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalls durch aufgelöste Stoffe in derselben Weise beeinflusst wird, wie der Dampfdruck und die Löslichkeit, führt zu richtigen Ergebnissen und ist somit gerechtfertigt.

Versuche zur Bewahrheitung der Formel an der Erfahrung sind bisher noch nicht angestellt worden. Sie würden, wie von Türin hervorhebt, gleichfalls zu einer Molekulargewichtsbestimmung der aufgelösten Metalle führen, da die Grösse  $w$  von dem thatsächlichen Molekulargewicht bestimmt wird.

**33. Einfluss des Druckes auf die elektromotorische Kraft.** Wenn von der durch den Vorgang in der Kette verfügbar werdenden Energie ein Teil zur Leistung von Arbeit in Gestalt von äusserer Volumenergie verbraucht wird, so muss, da die Elektrizitätsmenge nach dem Faradayschen Gesetz hierbei keine Änderung erleidet, das Potential entsprechend dem anderweit verwendeten Betrage abnehmen. Ist umgekehrt der Vorgang im Element mit Volumverminderung verknüpft, so addiert sich die entsprechende Volumenergie zu der aus dem chemischen Vorgang verfügbaren, und die elektromotorische Kraft nimmt zu.

Der Betrag dieser Änderung lässt sich leicht berechnen. Ist  $\pi_0$  das Potential beim Druck  $p_0$ , so ist beim Druck  $p$  das Potential  $\pi$ .

$$\pi = \pi_0 \frac{(p - p_0) \Delta v}{\varepsilon},$$

wo  $\Delta v$  die Volumänderung für den Durchgang der Einheit der Elektrizitätsmenge  $\varepsilon$  ist. Die Gleichung ergibt sich unmittelbar aus der Gleichsetzung der elektrischen Energie  $\pi \varepsilon_1$  mit der ursprünglichen  $\pi_0 \varepsilon$  plus der zugeführten Volumenergie  $(p - p_0) \Delta v$ ; das negative Zeichen rührt daher, dass die Volumenergie mit steigendem Volum abnimmt.

Die Gleichung ist im Prinzip bereits von W. Gibbs<sup>1)</sup> gegeben worden, doch lagen ihm noch keine Versuche vor, an denen er ihre Anwendung hätte zeigen können. Eine Angabe, dass die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente sich durch Druck ändere, ist von F. Braun<sup>2)</sup> gemacht worden, der indessen die Angelegenheit nicht durch Messungen weiter führte. Solche sind von H. Gilbault<sup>3)</sup> angestellt worden und haben zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch geführt. Die nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Zahlen in Millivolts für eine Druckzunahme von 100 Atmosphären.

|                                           | ber.   | beob.  |
|-------------------------------------------|--------|--------|
| Daniell-Element (20% Zinksulfat)          | 0.517  | 0.5    |
| " " (27.56 " )                            | 0.22   | 0.2    |
| Silber, Chlorsilber, Chlorzink (1%), Zink | 0.66   | 0.7    |
| " " " (40%) "                             | — 0.50 | — 0.5  |
| Akkumulator Planté (8.8% Schwefelsäure)   | — 1.27 | — 1.2  |
| Volta-Element                             | — 5.86 | — 6.0  |
| Bunsen-Element                            | — 3.83 | — 4.05 |
| Gaskette                                  | + 8.65 | + 8.45 |

Im Falle der Gaskette ist man nicht berechtigt, die Arbeit gleich  $(p - p_0) \Delta v$  zu setzen; vielmehr muss das Boylesche Gesetz und eine entsprechende Integration angewendet werden, welche  $RT \ln \frac{p}{p_0}$  ergibt, wie schon früher (S. 826) berechnet worden ist.

Bei der Untersuchung mit verschiedenen Drucken ergab sich in den Fällen, wo keine Gase auftreten, sehr nahe eine lineare Beziehung zwischen Druck und Potential, der Thatsache entsprechend, dass der Wert der Volumänderung infolge des chemischen Vorganges durch den Druck nicht erheblich beeinflusst wird. Bei gasentwickelnden Elementen setzt sich der Druckeinfluss aus einem linearen Teil, welcher den an den vorhandenen flüssigen und festen Körpern verlaufenden Vorgängen

<sup>1)</sup> Thermodyn. Studien, S. 396.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 270. Anmerkung. 1887.

<sup>3)</sup> C. r. 113, 465. 1891.

entspricht, und einem logarithmischen, von der Volumenergie der Gase herrührenden zusammen, so dass eine Formel von der Gestalt gilt

$$\pi = \pi_0 - a(p - p_0) - b \ln \frac{p}{p_0},$$

wo  $a$  und  $b$  zwei Koeffizienten sind, von denen der erste die Gestalt  $\frac{(p - p_0)\Delta v}{\varepsilon}$ , der zweite  $\frac{RT}{\varepsilon}$  hat.

**34. Potentialunterschiede durch kapillaren Druck.** Eine weitere Analogie zwischen dem elektrolytischen Lösungsdruck und dem Dampfdruck hat Th. Des Coudres<sup>1)</sup> nachgewiesen. Von W. Thomson ist schon vor langer Zeit gezeigt worden, dass der Dampfdruck von einer konkaven Fläche der Flüssigkeit kleiner, von einer konvexen grösser sein muss, als von einer ebenen, und zwar um so viel, als dem Gewicht einer Dampfsäule entspricht, deren Höhe gleich der Höhe einer Flüssigkeitssäule ist, die dem Unterschiede der kapillaren Drucke an beiden Flächen das Gleichgewicht hält. Dementsprechend muss auch zwischen ebenen und gekrümmten Quecksilberflächen ein Potentialunterschied bestehen, welcher durch folgende Gleichung gegeben ist

$$\pi \varepsilon = 200gh \times 10^{-7}.$$

Hierbei ist 200 das Äquivalentgewicht des Quecksilbers,  $g$  die Schwere in absolutem Masse, 980, und  $h$  die Höhe der Quecksilbersäule, welche dem kapillaren Druck das Gleichgewicht hält. Der Ausdruck ergibt sich unmittelbar daraus, dass beim Durchgange der Elektrizitätsmenge  $\varepsilon$ , 200 g Quecksilber von der gekrümmten Fläche zur ebenen geführt werden, welches äquivalent der Senkung derselben Quecksilbermenge um die kapillare Druckhöhe  $h$  ist; der Faktor  $10^{-7}$  ist hinzugefügt, um den absoluten Energiewert auf  $10^7$  Erg = Coulomb  $\times$  Volt zu reduzieren. In Zahlen ergibt sich

$$\pi = \frac{200 \times 980}{96540} h \times 10^{-7} = 2.03 \times 10^{-7} h,$$

wo die Höhe  $h$  in Centimetern gemessen ist.

Der Versuch wurde derart ausgeführt, dass in eine Lösung von Mercuronitrat eine Quecksilberelektrode mit ebener Fläche und ein mit Pergamentpapier verschlossenes Rohr gebracht wurde, in welchem sich Quecksilber von der beabsichtigten Druckhöhe befand. In den Poren des Pergamentpapiers stellten sich alsdann die entsprechenden Krümmungen her, und zwischen beiden Quecksilbermassen fand sich ein Potentialunterschied in dem erwarteten Sinne ein. Eine Versuchsreihe ergab folgende elektromotorischen Kräfte in  $10^{-6}$  Volt

<sup>1)</sup> Wied. 46, 292. 1892.

| Druck | $\pi$ ber. | $\pi$ beob. |
|-------|------------|-------------|
| 36    | 7.2        | 7.4         |
| 40    | 8.0        | 9.5         |
| 42    | 8.5        | 9.5         |
| 46    | 9.3        | 10.5        |
| 52    | 10.7       | 13          |
| 113   | 23         | 21          |

Bei höheren Drucken blieben die beobachteten Werte etwas hinter den berechneten zurück. Die Übereinstimmung ist bei dem geringen Betrage der zu beobachtenden Werte (das Galvanometer gab 3 bis 8 Skalenteile Ausschlag) genügend zu nennen.

35. **Feste und flüssige Elektroden.** In einer Kette, welche aus zwei Elektroden von gleichem Metall und einem Elektrolyt, welche dasselbe Metall enthält, zusammengesetzt ist, besteht in Summa keine Potentialdifferenz. Denkt man sich nun die ganze Kette auf den Schmelzpunkt des Metalls gebracht, und eine Elektrode in geschmolzenem, die andere in festem Zustande, so könnte man schliessen, dass infolge des Mangels an Symmetrie eine Potentialdifferenz, z. B. in solchem Sinne entstände, dass beim Stromschluss flüssiges Metall gelöst und festes ausgeschieden wird, auch könnte man die elektromotorische Kraft berechnen, indem man die zu erhaltende elektrische Energie gleich der beim Erstarren freiwerdenden Wärmeenergie setzte und sie aus der Gleichung  $\pi \epsilon_0 = m\lambda$ , wo  $\lambda$  die Schmelzwärme und  $m$  das Äquivalentgewicht ist, berechnete.

So ist in der That auch bisher die Sache meist aufgefasst worden, und es finden sich von Regnault<sup>1)</sup> und Gore<sup>2)</sup> ausdrückliche Angaben, dass sie sich so verhält. Indessen hat schon Raoult<sup>3)</sup> angegeben, dass beim Schmelzpunkt keine sprunghafte Änderung in der elektromotorischen Kraft eines Elements mit schmelzbarer Elektrode stattfindet; seine Versuche scheinen aber niemals ausführlich veröffentlicht worden zu sein.

In der That zeigt eine sorgfältigere Untersuchung, dass die vorstehende, auf den ersten Blick einleuchtende Überlegung zu einem perpetuum mobile zweiter Art führt. Denn der ganze Vorgang verläuft bei konstanter Temperatur und kann dadurch, dass man durch Zuführung von Wärme bei derselben Temperatur das feste Metall wieder flüssig macht, in einen Kreislauf gebracht werden. Dann aber hätten wir einen Kreislauf, der bei konstanter Temperatur beliebige

<sup>1)</sup> C. r. 86, 1457. 1878.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (5) 82, 27. 1891.

<sup>3)</sup> C. r. 68, 643. 1869.

Wärmemengen in andere Energie verwandelt, was nach dem zweiten Hauptsatze unmöglich ist (vgl. S. 484).

Auch von anderen Gesichtspunkten aus kommt man zu demselben Ergebnis. Beim Schmelzpunkt sind flüssiges und festes Metall im Gleichgewicht. Wenn sie aber unmittelbar im Gleichgewicht sind, so müssen sie es auch mittelbar sein, wie denn der zweite Hauptsatz der Energetik sich auch in der Gestalt aussprechen lässt: Sind zwei Gebilde auf irgend eine Art im Gleichgewicht, so sind sie auf jede andere Art im Gleichgewicht<sup>1)</sup>. Somit kann in diesem Falle keine Potentialverschiedenheit bestehen.

Endlich ergibt die Betrachtung des elektrolytischen Lösungsdruckes das gleiche Resultat. Ebenso wie der Dampfdruck über Eis und Wasser beim Gefrierpunkt, oder die Löslichkeit eines beliebigen Stoffes in jedem Lösungsmittel beim Schmelzpunkt gleich sein muss, muss es auch der elektrolytische Lösungsdruck sein; bei einer Ungleichheit würden alsbald die gleichen Betrachtungen zur Geltung kommen, welche in jenen Fällen die Unmöglichkeit einer Ungleichheit nachweisen lassen.

Eine zur experimentellen Prüfung dieser Schlüsse ausgeführte Untersuchung von Lash Miller<sup>2)</sup> bestätigte sie denn auch. Es wurden drei Ketten untersucht: Blei und Silber in einem geschmolzenen Gemenge von Kaliumchlorid und Zinkchlorid, wobei das Silber vorher mit einer Schicht von Chlorsilber überzogen war, ferner Zinn und Silber in einer Schmelze aus den Nitraten des Kaliums, Natriums und Calciums, und endlich Quecksilber mit Quecksilbersulfat, Schwefelsäure, amalgamiertes Kadmium. Die letzte Kette wurde durch feste Kohlensäure und Äther unter dem Schmelzpunkt des Quecksilbers abgekühlt. Die Messung geschah auf 0.001 V genau mittels der Kompensationsmethode unter Anwendung eines einfachen Kapillarelektrometers und wurde ausgeführt, indem man über den Schmelzpunkt hinaus erwärmte und dann durch Regulierung der Flamme eine allmähliche Abkühlung bewirkte<sup>3)</sup>. Das Elektrometer wurde in regelmässigen Zeiträumen abgelesen, und niemals konnte beim Schmelzpunkt ein Sprung in der elektromotorischen Kraft des Elementes beobachtet werden.

Erinnern wir uns der auf S. 818 gegebenen Gleichung

<sup>1)</sup> Es ist bei der Benutzung dieses Satzes wohl zu beachten, dass nur wirkliche bewegliche Gleichgewichtszustände, welche sich durch Änderung der betreffenden Parameter stets ändern, gemeint sind, und nicht Zustände mit „passiven“ Widerständen.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 10, 459. 1892.

<sup>3)</sup> Beim Quecksilber wurde natürlich umgekehrt verfahren.

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{q}{\varepsilon_0 T},$$

wo  $q$  die dem Element bei isothermer Bethätigung zuzuführende Wärme (elektrische minus chemische Wärme) ist, so ändert sich beim Durchgang durch den Schmelzpunkt  $q$  sprungweise um den Betrag  $\lambda$  der für ein Äquivalent berechneten Schmelzwärme. Es wird also nicht die elektromotorische Kraft des Elements beim Schmelzpunkt einer Elektrode sich sprungweise ändern, wohl aber der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft. Denn haben wir für die feste Elektrode den obigen Ausdruck, so geht er für die flüssige in den folgenden über:

$$\frac{d\pi'}{dT} = \frac{q + \lambda}{\varepsilon_0 T},$$

wo das Vorzeichen darnach zu bestimmen ist, ob die flüssige Elektrode als Anode oder Kathode wirkt. Der Unterschied beider Temperaturkoeffizienten ist daher

$$\frac{d\pi}{dT} - \frac{d\pi'}{dT} = \frac{+\lambda}{\varepsilon_0 T},$$

er ist daher proportional der äquivalenten Schmelzwärme und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur.

Die vorstehenden Entwicklungen zeigen mit den früher (I, 1033) bezüglich des Dampfdruckes über Eis und Wasser gegebenen die vollkommenste Ähnlichkeit, woraus der Parallelismus zwischen Druck und elektromotorischer Kraft, sowie Volum und Elektrizitätsmenge, allgemein zwischen den Intensitäts- und den Kapazitätsfaktoren sehr deutlich zu Tage tritt.

Eine experimentelle Prüfung der obenstehenden Formel ist noch nicht ausgeführt worden. Hindeutungen auf ihre Gültigkeit ergaben sich aus den erwähnten Messungen von Lash Miller.

**36. Anwendung zur Kritik der älteren Anschauungen.** Von einigen Physikern wird bis in die jüngste Zeit die Richtigkeit der Annahme verteidigt, dass in den Voltaschen Ketten die Energie, welche bei der chemischen Reaktion frei wird, sich völlig in elektrische verwandele, indem die Abweichungen auf „sekundäre Reaktionen“ zurückgeführt werden. Die im vorigen Paragraphen geschilderten Verhältnisse gestatten, diesen Ausweg endgültig abzuschneiden. Gesezt es sei für irgend eine Kette mit festen Elektroden beim Schmelzpunkt einer derselben (z. B. der Anode) die Gleichheit gültig, solange die Elektrode fest ist. Wenn man nun die Anode bei derselben Temperatur in flüssiger Gestalt anwendet, so wird die bei ihrer Auflösung frei werdende Wärme um den Betrag der Schmelzwärme kleiner ausfallen, als vorher. Da andererseits

die elektromotorische Kraft notwendig dieselbe bleibt, so kann, wenn vorher Äquivalenz vorhanden war, sie jetzt nicht mehr bestehen, und umgekehrt. Etwaige „sekundäre Reaktionen“ müssen dieselben bleiben, da die Temperatur und die übrigen Verhältnisse der Kette unverändert sind, und der chemische Vorgang an der einzigen Stelle, welche eine Änderung erleidet, der flüssigen oder festen Anode, in einer Auflösung des Metalls besteht, welche ihrerseits hierdurch auch keinerlei Änderung erfahren kann.

Man muss daher die im vorigen Paragraphen geschilderten Versuche als ein entscheidendes „experimentum crucis“ gegen die älteren Anschauungen anerkennen.

**37. Zahlenwerte für konstante umkehrbare Ketten.** Die zahlreichen älteren Messungen elektromotorischer Kräfte verschiedenartiger Zusammenstellungen, die man in Wiedemanns „Lehre von der Elektrizität“<sup>1)</sup> gesammelt findet, sind zum grossen Teile für unseren Zweck unbrauchbar. Denn abgesehen von mancherlei Zweifeln bezüglich der Methoden kommen in ihnen meist Zusammenstellungen vor, bei denen Metalle in Säuren oder in Salze mit anderem Kation tauchen, und solche entsprechen keinem definierbaren Zustande. Infolge der (theoretisch gesprochen) unendlich grossen elektromotorischen Kraft, welche zwischen einem beliebigen Metall und einem jeden Elektrolyt besteht, in welchem gar nichts von diesem Metall als Kation vorhanden ist, muss sich notwendig etwas von dem Metall auflösen, und man hat es somit stets mit Metallen in ihren Lösungen zu thun. Im Falle aber, dass man diese Lösung sich freiwillig bilden lässt, wie das bei der Berührung des Metalls mit einem Elektrolyt, in welchem es nicht enthalten ist, notwendig eintritt, hat man keine Kenntnis ihrer Konzentration, und der Potentialunterschied an der Elektrode, welcher von dem Logarithmus der Konzentration in bekannter Weise abhängig ist, kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Auf diesen Umstand ist unter anderem die grosse Veränderlichkeit zurückzuführen, welche die elektromotorische Kraft derartiger Ketten zeigt, und über welche sämtliche Forscher klagen, die solche Messungen gemacht haben.

Anders werden die Verhältnisse, wenn man von vornherein Lösungen anwendet, welche die betreffenden Metalle als Kationen enthalten. Als dann ist der osmotische Gegendruck der letzteren ganz bestimmt, und wird durch etwaige freiwillige Auflösung des Metalls, welche jedenfalls nur wenige Milligramm während der Versuchsdauer zu betragen pflegt,

<sup>1)</sup> Bd. 1, S. 183—291 u. S. 651—728.



nur in dem Falle messbar beeinflusst, dass man überaus verdünnte Lösungen anwendet, was schon aus anderen Gründen meist vermieden wird.

Von den Messungen solcher Ketten nach dem Typus der Daniell'schen seien zunächst die von A. Wright und Thompson<sup>1)</sup> mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen angeführt, welche mit verschiedenen Metallen in den Lösungen ihrer Salze bei 18° gegen amalgamiertes Zink in Zinksulfatlösung von äquimolekularem Gehalt erhalten worden sind. Die Zahlen sind Volts.

|                                                            |                 |
|------------------------------------------------------------|-----------------|
| Kupfer in Kupfersulfat                                     | 1.114           |
| „ „ „ nitrat                                               | 1.006 bis 1.109 |
| „ „ „ acetat                                               | 1.091           |
| „ , CuCl in Kupferchlorid                                  | 1.099           |
| „ , CuCl in Kadmiümchlorid                                 | 1.001           |
| „ , CuCl in Zinkchlorid                                    | 0.988           |
| Kadmiüm in Kadmiümsulfat                                   | 0.862 bis 0.857 |
| „ „ „ nitrat                                               | 0.852           |
| „ „ „ chlorid                                              | 0.830 bis 0.262 |
| „ „ „ bromid                                               | 0.815           |
| „ „ „ jodid                                                | 0.822           |
| Silber in Silbersulfat                                     | 1.539           |
| „ „ „ nitrat                                               | 1.495—1.556     |
| „ „ „ acetat                                               | 1.489           |
| „ , AgCl in Zinkchlorid                                    | 1.080—1.014     |
| „ „ „ „ Kadmiümchlorid                                     | 1.089           |
| „ „ „ „ Kupferchlorid                                      | 1.137           |
| „ , AgBr in Zinkbromid                                     | 0.906           |
| „ , AgJ in Zinkchlorid                                     | 0.706           |
| Blei, PbSO <sup>4</sup> in Zinksulfat                      | 0.586—0.487     |
| „ „ „ in Kadmiümsulfat                                     | 0.550—0.505     |
| „ , Bleinitrat                                             | 0.580—0.591     |
| „ , Bleiacetat                                             | 0.607           |
| „ , Bleichlorid                                            | 0.591           |
| „ , Bleibromid                                             | 0.571           |
| „ , PbJ <sup>2</sup> in ZnJ <sup>2</sup>                   | 0.455           |
| Eisen in Eisensulfat                                       | 0.432—0.398     |
| „ „ Eisenchlorür                                           | 0.488           |
| „ „ Eisenbromür                                            | 0.418           |
| Quecksilber, Hg <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> in Zinksulfat | 1.457—1.514     |
| „ , Merkuronitrat                                          | 1.499           |
| „ , HgCl in Quecksilberchlorid                             | 1.257           |
| „ , HgCl in Kadmiümchlorid                                 | 1.141           |

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 19, 209. 1885.

|                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| Quecksilber, HgCl in Zinkchlorid | 1.123—0.988 |
| „ „ HgBr in Zinkbromid           | 0.972       |
| „ „ HgJ in Zinkjodid             | 0.801       |
| Magnesium in Magnesiumsulfat     | — 0.725     |
| „ „ „ nitrat                     | — 0.530     |
| „ „ „ chlorid                    | — 0.701     |
| Aluminium in Aluminiumsulfat     | 0.537       |
| „ „ „ chlorid                    | 0.280       |
| „ „ „ bromid                     | 0.295       |

Messungen von F. Braun<sup>1)</sup>, die ich gleichfalls auf Zink in Zinksalzlösung beziehe und auf Volt umrechne (1 Dan. = 1.1 V.) ergeben:

|                                 |            |        |
|---------------------------------|------------|--------|
| Kupfer in Kupfersulfat          | 1.09 bis   | 1.10   |
| „ „ „ nitrat                    | 0.95 „     | 0.99   |
| „ „ „ acetat                    | 1.06 „     | 1.07   |
| „ „ „ chlorid                   | 1.07 „     | 1.11   |
| „ „ „ bromid                    | 1.10 „     | 1.13   |
| Kadmium in Kadmiumsulfat        | 0.34 „     | 0.36   |
| „ „ „ nitrat                    | 0.26 „     | 0.36   |
| „ „ „ acetat                    | 0.33 „     | 0.34   |
| „ „ „ chlorid                   | 0.29 „     | 0.37   |
| „ „ „ bromid                    | 0.25 „     | 0.36   |
| „ „ „ jodid                     | 0.26 „     | 0.36   |
| Eisen in Eisensulfat            | 0.40 „     | 0.44   |
| Magnesium in Magnesiumsulfat    | — 0.63     |        |
| „ „ „ nitrat                    | — 0.58 bis | — 0.60 |
| „ „ „ acetat                    | — 0.80 „   | — 0.85 |
| „ „ „ chlorid                   | — 0.59 „   | — 0.62 |
| Silber in Silbernitrat          | 1.37 „     | — 1.46 |
| Blei in Bleinitrat              | 0.46 „     | — 0.51 |
| „ „ „ acetat                    | 0.54 „     | — 0.57 |
| Quecksilber, Quecksilberchlorür | 1.11       |        |
| „ „ „ bormür                    | 1.14 (?)   |        |
| „ „ „ jodür                     | 0.77       |        |

Beim Vergleich der gleichen Zusammenstellungen ergeben sich zum Teil nicht unerhebliche Abweichungen, welche die immerhin noch ziemlich beträchtliche Unsicherheit derartiger Messungen anschaulich machen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen kann man folgende empirischen Sätze ableiten:

<sup>1)</sup> Wied. 16, 561. 1882 und 17, 598. 1882.

Die elektromotorische Kraft ist in erster Linie von den Metallen abhängig, und das Anion übt, solange es sich um lösliche Salze handelt, nur einen sekundären Einfluss aus. Diesem Gesetz zeigen sich in den Tabellen von Wright und Thompson das Sulfat, Nitrat, Acetat des Kupfers, das Sulfat und Nitrat des Kadmiums, das Sulfat, Nitrat und Acetat des Silbers, das Nitrat, Acetat, Chlorid und Bromid des Bleis, das Sulfat und Chlorid des Magnesiums unterworfen. Die Abweichung des Magnesiumnitrats ist wohl auf eine sekundäre Reduktionswirkung des Metalls zurückzuführen.

Wenn das Anion mit dem Metall der Kathode ein (praktisch) unlösliches Salz bildet, so ist die elektromotorische Kraft stets niedriger, und zwar geht die Verminderung ersichtlich mit der zunehmenden Schwerlöslichkeit parallel. So beträgt die Verminderung bei dem noch einigermaßen löslichen Kupferchlorür nur 0.1 V, während sie bei Chlorsilber gegen Silbernitrat 0.4, bei Bromsilber 0.5, bei Jodsilber gar 0.8 V beträgt, wobei die Abnahme der elektromotorischen Kraft mit abnehmender Löslichkeit des Salzes sehr deutlich in die Erscheinung tritt. Gleiche Verhältnisse liegen bei den Quecksilberverbindungen vor<sup>1)</sup>.

Einzelne Ausnahmen sind allerdings vorhanden; so zeigt Eisenchlorür einen zu hohen Wert neben dem Bromür und dem Sulfat; hier sind wohl die Schwierigkeiten, mit Eisen als Elektrode konstante Werte zu erhalten, nicht vollständig überwunden worden. Das gleiche gilt für Magnesiumnitrat und Aluminiumsulfat. Eine Bestätigung hierfür liegt in den grossen Abweichungen, welche Wright und Thomson einerseits, Braun andererseits gerade für diese Elemente gefunden haben.

**38. Abnorme elektromotorische Kräfte.** Die im vorigen Paragraphen gegebenen Zahlenwerte stellen die Spannungsreihe der Metalle dar, welche von Berzelius als Ausdruck ihrer „Verwandtschaft zum Sauerstoff“ aufgefasst wurde, indem, wenn man die Metalle nach der Höhe ihrer elektromotorischen Kraft gegen eines, z. B. Zink, ordnet, jedes derselben alle nachfolgenden Metalle aus ihren Lösungen verdrängt. Es ist zunächst unzweifelhaft, dass beide Erscheinungen, die elektromotorischen Kräfte der Metalle in den Lösungen ihrer Salze und ihre gegenseitige Fällung, notwendig miteinander verknüpft sind. Dabei handelt es sich nach unserer gegenwärtigen Auffassung allerdings nicht um die „Verwandtschaft zum Sauerstoff“, sondern um das, was man in der Analogie Verwandtschaft zur Elektrizität nennen könnte, nämlich die S. 786 charakterisierte Tendenz zur Ionenbildung.

<sup>1)</sup> Der aus den Messungen von Braun für Quecksilberbromür abgeleitete Wert 1.14 ist ohne Zweifel fehlerhaft.

Nun ist allgemein, wenn auch unausgesprochen, die Überzeugung vorhanden, dass diese Spannungsreihe einigermassen einen absoluten Charakter hat und eine Eigenschaft der Metalle darstellt, welche von der Art des Salzes, von welchem sie einen Bestandteil ausmachen, unabhängig ist; verdrängt Zinn das Kadmium aus seinem Sulfat, so wird es dies auch mit dem Acetat, dem Chlorid u. s. w. thun. Im grossen und ganzen entspricht auch die Erfahrung dieser Erwartung, und ebenso bestätigt sie den anderen durch die Spannungsreihe ausgedrückten Satz, dass, wenn ein Metall B andere Metalle C, D, E, . . . aus ihren Salzen fällt und seinerseits von dem Metall A gefällt wird, das Metall A auch alle Metalle C, D, E . . . fallen wird.

Indessen sind unzweifelhafte Ausnahmen von diesem Gesetz vorhanden. Wie oben gezeigt wurde, sind die mit unlöslichen Salzen an der Kathode gebildeten Ketten immer schwächer, als solche mit löslichen Salzen. Aber auch in dem Falle, dass lösliche Verbindungen gebildet oder zerlegt werden, sind Anomalien beobachtet worden. So hat schon 1845 Jacobi<sup>1)</sup> angegeben, dass in einer Kette, welche aus Silber in Cyankalium und Kupfer in Kupfersulfat besteht, das Silber aufgelöst und das Kupfer niedergeschlagen wird. Es lässt sich sogar das Kupfer durch Zink in Zinksulfat ersetzen, so dass in einer solchen Verbindung Zink durch Silber reduziert wird.

Durch diese Mitteilung wurde Poggendorff<sup>2)</sup> angeregt, die „Spannungsreihe einiger Metalle in Cyankaliumlösung zu bestimmen“, und erhielt folgende Reihenfolge:

Zn, Cu, Cd, Sn, Ag, Ni, Sb, Pb, Hg, Pd, Bi, Fe, Pt, C,  
während die gewöhnliche Reihenfolge ist

Zn, Cd, Sn, Fe, Pb, Cu, Sb, Bi, Ag, Hg, Pd, Pt, C.

Aus einer späteren Abhandlung<sup>3)</sup> setze ich nachstehend einige Zahlen für die elektromotorischen Kräfte her, die in willkürlichem Masse ausgedrückt sind:

|         | Schwefelsäure, verd. | Chlornatrium, gesättigte L. | Cyankalium 1 : 6 |
|---------|----------------------|-----------------------------|------------------|
| Zink    | 0                    | 0                           | 0                |
| Kadmium | 6.4                  | —                           | —                |
| Zinn    | 7.7                  | —                           | —                |
| Eisen   | 10.1                 | 9.0                         | 18.2             |
| Kupfer  | 15.5                 | 14.0                        | 1.0              |
| Antimon | 16.9                 | —                           | 12.3             |

<sup>1)</sup> Pogg. 66, 597. 1845.

<sup>2)</sup> Pogg. 66, 597. 1845.

<sup>3)</sup> Pogg. 70, 70. 1847.

|             | Schwefelsäure verd. | Chlornatrium, gesättigte L. | Cyankalium 1:6 |
|-------------|---------------------|-----------------------------|----------------|
| Wismut      | 17.1                | —                           | 16.5           |
| Silber      | 19.8                | 15.5                        | 10.3           |
| Quecksilber | 24.0                | —                           | —              |
| Platin      | 26.9                | 25.3                        | 21.8           |

Diese Zahlen leiden zwar unter der S. 870 hervorgehobenen Unsicherheit, lassen aber trotzdem das ausserordentlich abweichende Verhalten der Metalle in Cyankaliumlösung erkennen.

Cyankalium ist nicht der einzige Stoff, welcher sich so verhält. Schon die Ätzalkalien zeigen sich einigermassen abweichend, viel mehr Schwefelkalium, Rhodankalium, Blutlaugensalz und ähnliche Stoffe.

**39. Theorie der normalen und der abnormen elektrischen Kräfte.** Die elektromotorische Kraft  $\pi$  einer Voltaschen Kette mit zwei Metallen und zwei Elektrolyten setzt sich aus folgenden vier Potentialdifferenzen zusammen:

- $\pi_1$  zwischen dem Metall A und dem Elektrolyt a,
- $\pi_2$  zwischen dem Elektrolyt a und dem Elektrolyt b,
- $\pi_3$  zwischen dem Elektrolyt b und dem Metall B,
- $\pi_4$  zwischen dem Metall B und dem Metall A.

Von diesen Grössen ist  $\pi_2$ , der Potentialunterschied zwischen den Elektrolyten nach den Darlegungen auf S. 849 klein und kann durch Anwendung von Lösungen äquimolekularer Konzentration in den Grenzen einiger Millivolts gehalten werden. Über  $\pi_4$ , den Potentialunterschied zwischen beiden Metallen, wollen wir keine Annahmen machen; später wird es sich allerdings erweisen, dass auch dieser Wert von ähnlich geringem Betrage ist, wie  $\pi_2$ , doch kommt dies für die gegenwärtigen Erörterungen nicht in Frage.

Die Werte  $\pi_1$  und  $\pi_3$  sind (vgl. S. 852)

$$\pi_1 = a_1 \left( \log \frac{P_1}{p_1} - 1 \right),$$

$$\pi_3 = -a_2 \log \left( \frac{P_2}{p_2} - 1 \right),$$

wo  $a_1$  und  $a_2$  Koeffizienten sind, deren Zahlenwert der absoluten Temperatur direkt und der Valenz des Metalles umgekehrt proportional ist.  $P_1$  und  $P_2$  sind die elektrolytischen Lösungsdrucke der Metalle;  $p_1$  und  $p_2$  die osmotischen Drucke der Metallionen in den umgebenden Lösungen. Die Summe  $\pi$  beträgt demnach

$$\pi = a_1 \log \frac{P_1}{p_1} + a_2 \log \frac{P_2}{p_2} + \pi_2 + \pi_4,$$

worin  $\pi_2$  vernachlässigt werden kann.

Ist nun  $a_1 = a_2$ , was bei Metallen von gleicher Valenz eintritt, und benutzt man Lösungen von gleicher Konzentration der Ionen, so ist  $p_1 = p_2$ , und die Gleichung reduziert sich (unter Weglassung von  $\pi_2$ ) auf

$$\pi = a \log \frac{P_1}{P_2} + \pi_4.$$

Beide Summanden hängen nur noch von der Natur der beiden Metalle, nicht von der der Elektrolyte ab.

Dies ist der normale Fall, für welchen ich oben (S. 871) die erfahrungsmässigen Unterlagen gegeben habe.

Abweichende elektromotorische Kräfte können demnach nur eintreten, wenn die osmotischen Drucke  $p_1$  und  $p_2$  nicht gleich sind. Als dann lässt sich (unter Voraussetzung der Gleichheit von  $a_1$  und  $a_2$ ) die Formel auf folgende Gestalt bringen:

$$\pi = a \log \frac{P_1}{P_2} + \pi_4 - a \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Zu dem vorigen Ausdruck tritt demnach noch ein negatives Glied, welches dem Logarithmus des Verhältnisses beider osmotischen Drucke proportional ist. Der Zahlenwert dieses Gliedes ist für gewöhnliche Lösungen nicht bedeutend, denn der Faktor  $a$  beträgt bei Zimmertemperatur für zweiwertige Metalle rund 0.03; ein Konzentrationsverhältnis der beiden Kationen von 1:10 würde demnach nur eine Änderung der elektromotorischen Kraft um 0.03 Volt bedingen, ein solches von 1:100 nicht mehr als 0.06 Volt. Der Einfluss liegt im übrigen in solchem Sinne, dass für  $p_1 > p_2$ , also wenn die Lösung an der Anode (z. B. am Zink) konzentrierter ist, als an der Kathode (z. B. am Kupfer), die elektromotorische Kraft sich vermindert, und umgekehrt. Dass eine solche Beziehung thatsächlich besteht, ist von A. Wright<sup>1)</sup> nachgewiesen worden, welcher auch erkannt hat, dass eine gleiche Änderung der Konzentration beider Elektrolyte keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft hat, wie die Theorie dies verlangt.

Starke Abweichungen der Konzentration treten erst ein, wenn eines der Salze „unlöslich“ ist. Absolut unlöslich ist kein einziger Stoff, wir nennen nur solche Salze unlöslich, deren Löslichkeit gewisse Grenzen nicht übersteigt. Einen Stoff, von dem sich 0.1 g im Liter lösen, nennt man schon unlöslich. Hat ein solcher das Molekulargewicht 100, so ist seine gesättigte Lösung 0.001-normal und würde, mit einer normalen Lösung eines anderen Metalles und den entsprechenden Elektroden

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 17, 282 u. 377. 1884; ib. 19, 1. 1885.

verbunden, schon eine Abweichung von  $0.03 \log 1000 = 0.09$  V für zweiwertige, und  $0.18$  V für einwertige Metalle geben.

Nun besteht häufig noch ein anderer Grund, welcher die Unterschiede bedeutend vergrößert. Um eine Kette zu haben, deren Leitfähigkeit nicht zu gering ist, pflegt man das unlösliche Salz nicht mit Wasser, sondern mit einer Lösung eines Salzes zu übergießen, dessen Anion mit dem des anderen Elektrolyts identisch, und dessen Kation durch das fragliche Salz nicht fällbar ist; befindet sich das unlösliche Salz an der Kathode, so kann dazu der anodische Elektrolyt selbst dienen. Dies ist z. B. bei der Helmholtzschen Kalomelkette Zink, Zinkchloridlösung, festes Quecksilberchlorür, Quecksilber der Fall.

Nun ist die Löslichkeit eines Salzes in reinem Wasser von der in Salzlösungen sehr verschieden. Sie wird, wie im dritten Teile dieses Werkes gezeigt werden wird, dadurch geregelt, dass das Produkt a.b aus der Konzentration a des Anions und der Konzentration b des Kations einen bestimmten Wert c hat

$$a.b = c.$$

In reinen Lösungen und bei gleichwertigen Ionen ist  $a = b$ .

Wird nun, wie in dem oben erwähnten Falle, eine Lösung hinzugebracht, in welcher die Konzentration des Anions sehr viel grösser ist, als in der gesättigten Lösung des „unlöslichen“ Salzes, so muss dafür die Konzentration des Kations in demselben Verhältnis geringer werden, so dass das Produkt beider wieder den Wert c annimmt. Übergiesst man daher das unlösliche Salz mit einer anderen Salzlösung, in welcher die Konzentration A des Anions besteht, so muss nunmehr die Gleichung bestehen

$$(A + a')b' = c$$

oder

$$b' = \frac{c}{A + a'},$$

wo  $a'$  und  $b'$  die (bei gleichwertigen Ionen gleichen) Mengen sind, die nun in Lösung gehen. In dem oben erwähnten Falle, dass die gesättigte Lösung des schwerlöslichen Salzes in reinem Wasser die Konzentration 0.001 Grammolekel im Liter und die hinzugefügte Lösung die Konzentration 1 hat, geht  $b'$  auf den tausendsten Teil seines Wertes herunter, und die oben berechnete Abweichung der elektromotorischen Kraft vom normalen Wert verdoppelt sich und steigt auf  $0.18$ , resp.  $0.36$  V, welches schon Grössen sind, die auch bei roheren Versuchen sich geltend machen.

Aus diesen Überlegungen lässt sich ein eigentümlicher und interessanter

Schluss ziehen. Da die Schärfe der analytischen Fällungsreaktionen gleichfalls mit der Unlöslichkeit des gefällten Produktes zu- und abnimmt, ergibt sich, dass bei Ketten mit unlöslichen Salzen die Abweichung vom Normalwert um so mehr betragen muss, je empfindlicher die Reaktion ist, bei welcher das fragliche Salz entsteht. Durch die Reihe Chlor-, Brom- und Jodsilber wird diese Regel anschaulich bestätigt. Davon, dass sie einen sehr allgemeinen Charakter besitzt, habe ich mich durch eine Anzahl Versuche überzeugt, die indessen noch nicht abgeschlossen sind, und über die ich daher noch nicht berichten kann.

40. Theorie der Elektroden mit beweglichem Anion. Es ist früher gesagt worden, dass Elektroden mit beweglichem Anion wesentlich denselben Gesetzen unterliegen, wie solche mit beweglichem Kation. Gegenwärtig kann dieser Satz theoretisch abgeleitet, wie auch bezüglich seiner Gültigkeit begrenzt werden.

Die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle einer solchen Elektrode, z. B. Quecksilber mit Merkuorchlorid, wird durch die vielgebrauchte Formel

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{P}{p}$$

ausgedrückt, wo P der elektrolytische Lösungsdruck des Metalls, p der osmotische Druck des Kations ist und der Einfachheit wegen einwertige Ionen angenommen werden. Befindet sich das schwerlösliche Salz in Wasser, so ist der Druck p und die entsprechende Konzentration c des Kations durch die Gleichung  $c^2 = \text{konst.}$ , oder

$$p^2 = k, \quad p = \sqrt{k}$$

gegeben, indem nach S. 877 das Produkt der Konzentrationen des Anions und des Kations gleich einer Konstanten sein muss, beide Konzentrationen in einer reinen Lösung einander aber gleich sind.

Wird nun ein Elektrolyt mit dem gleichen Anion (z. B. Chlorkalium) hinzugefügt, dessen Druck  $p_1$  sein soll, so kann die frühere Menge des Kations nicht mehr vorhanden bleiben, sondern sie muss sich vermindern, bis wieder der frühere Wert des Produkts sich hergestellt hat. Ist in diesem neuen Zustande der Druck des Kations p, so gilt die Beziehung

$$p'(p_1 + p') = k = p^2,$$

indem nun auf  $p'$  Kationen  $p_1 + p'$  Anionen vorhanden sind, deren Produkt den früheren Wert haben muss. Es ist dann

$$p' = \frac{k}{p_1 + p'},$$

oder, wenn zunächst  $p_1$  als sehr gross gegenüber  $p'$  angenommen wird,



was im allgemeinen der Fall sein wird,

$$p' = \frac{k}{p_1}.$$

Der Potentialsprung an der Elektrode wird alsdann gleich

$$\begin{aligned}\pi_1 &= 0.0002 T (\log P - \log p') \\ &= 0.0002 T (\log P - \log k + \log p_1)\end{aligned}$$

oder wenn wir die Konstante  $\log P - \log k$  unter der Gestalt  $-\log P_1$  zusammenfassen,

$$\pi_1 = -0.0002 T \log \frac{P_1}{p_1}.$$

Die Form dieser Gleichung stimmt völlig mit der auf S. 827 für die von dem osmotischen Druck des Kations abhängigen Potentialunterschiede an Elektroden mit beweglichem Kation überein, indem  $p_1$  der osmotische Druck des Anions ist, und das Minuszeichen den umgekehrten Sinn des Potentialsprunges zum Ausdruck bringt. Insofern verhalten sich also thatsächlich beide Elektroden völlig übereinstimmend.

Diese Übereinstimmung bleibt aber nur so lange bestehen, als man  $p'$  gegen  $p_1$  vernachlässigen kann. Ist dies nicht der Fall, so haben wir den ganzen Wert von  $p'$  einzuführen. Aus  $p'(p_1 + p') = k$  ergibt sich

$$p' = \frac{1}{2} (\sqrt{4k + p_1^2} - p_1),$$

und die Gleichung für den Potentialunterschied an der Elektrode wird

$$\pi_1 = 0.0002 T \{ \log P - \log \frac{1}{2} (\sqrt{4k + p_1^2} - p_1) \}.$$

Der Sinn der Abweichung liegt so, dass, da die Konzentration des Anions bei Vernachlässigung von  $p'$  kleiner angenommen wird, als es wirklich ist, die des Kations zu gross in Rechnung gesetzt wird. Dadurch wird der Potentialunterschied in Bezug auf das Kation zu klein, und der negativ gerechnete in Bezug auf das Anion zu gross in Rechnung gesetzt. Diese Betrachtungen ergeben eine Reihe von Anwendungen zur Bestimmung der Löslichkeit von „unlöslichen“ Salzen, sowie der Molekulargrößen von Ionen. Da bisher aber noch keine Untersuchungen hierüber vorliegen, so kann die Hindeutung an dieser Stelle genügen.

**41. Abnorme elektromotorische Kräfte bei löslichen Salzen.** Vermag nach dem vorstehenden die Theorie vollkommen Rechenschaft über die abnormen elektromotorischen Kräfte zu geben, welche Ketten mit schwerlöslichen Salzen zeigen, so bleiben doch noch die Fälle übrig, wo nur lösliche Salze in Frage kommen, wie z. B. bei den Ketten mit Cyankalium und Silber, und bei welchen die Abweichungen noch viel bedeutender sind.

Diese Fälle sind nun keineswegs Ausnahmen, sondern ergeben gerade die allerbeste Bestätigung der Theorie. Denn die Lösungen, welche abnorme elektromotorische Kräfte geben, sind ohne Ausnahme solche, in welchen die Metalle abnorme chemische Reaktionen zeigen, d. h. nur in äusserst geringer Menge als Ionen anwesend sind. Der Wert der elektromotorischen Kraft an der Elektrode ist nach der Formel

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{P}{p}$$

von dem osmotischen Druck  $p$  der Ionen des Metalls abhängig. Ist die Lösung nun von der Beschaffenheit, dass das Metall mit ihren Bestandteilen eine komplexe Verbindung eingeht, in welcher es nicht mehr als Ion vorhanden ist, so darf sein osmotischer Gegendruck nicht mehr durch die Gesamtmenge des in Lösung befindlichen Metalls gemessen werden, sondern wird es durch die (meist ungemein geringe) Menge, welche trotz der Gegenwart jenes anderen Salzes im Ionenzustande vorhanden ist.

Im Falle des Silbers in Cyankalium bildet sich das Salz  $KAg(CN)_2$ , dessen Ionen  $K^+$  und  $Ag(CN)_2^-$  sind. Von den Anionen  $Ag(CN)_2^-$  spaltet sich ein ausserordentlich kleiner Teil weiter in  $Ag^+$  und  $2CN^-$ , und nur diese äusserst wenigen Silberionen üben den osmotischen Gegendruck aus.

Dass die Menge der Silberionen ausserordentlich klein sein muss, geht daraus hervor, dass die Lösung weder durch Chloride, noch Bromide, noch Jodide gefällt wird. Ein Fällungsreagens bringt allgemein dann die Fällung hervor, wenn das Produkt aus der Konzentration des vorhandenen Ions, auf welches reagiert wird (in unserem Falle Silber), mit der Konzentration des hinzugefügten reagierenden Ions (in unserem Falle Jod) einen bestimmten konstanten Wert erreicht hat, welcher durch die Löslichkeit des fraglichen gefällten Stoffes (Jodsilber) in reinem Wasser in der auf S. 877 angegebenen Weise bestimmt wird. Da die Lösung von Kaliumsilbercyanid mit überschüssigem Cyankalium durch Jodkalium nicht gefällt wird, so muss somit die Konzentration der Silberionen in dieser Lösung noch viel geringer sein, als in einer wässrigen Lösung von Jodsilber, welches eines der schwerlöslichsten aller Silbersalze ist.

Wie ausserordentlich gering darnach die Konzentration der Silberionen in dieser Lösung sein muss, lässt sich hieraus abnehmen. Man kann aus der beobachteten elektromotorischen Kraft einer Kette Silber, Cyankalium, Silbernitrat, Silber, in die man zur Vermeidung von

Fällungen zwischen Cyankalium und Silbernitrat noch Kaliumnitrat schaltet, leicht nach der Formel

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{p_1}{p_2}, \log p_2 = \log p_1 - \frac{\pi}{0.0002 T}$$

wo  $p_1$  die Konzentration der Silberionen im Nitrat,  $p_2$  die in der Cyankalilösung ist, berechnen. Für zehntelnormale Lösungen von Silbernitrat und Cyankalium, welch letzterer  $\frac{1}{10}$  ihres Volums Silbernitratlösung zugesetzt war, fand ich  $\pi = 1.14$  Volt; hieraus berechnet sich, da  $\log p_1 = -1$ ,  $\log p_2 = -20.7$  und daher  $p_2 = 10^{-20.7}$ , d. h. es sind 108 g Silberionen in  $10^{20.7}$  Litern der Lösung vorhanden, oder ein Liter enthält  $10^{-17.7} = \text{rund } 2 \times 10^{-18}$  g Silberionen. Da in einem Liter der angewandten Lösung überhaupt 0.01 Grammäquivalent Silber enthalten ist, so ist demnach das Verhältnis der Silberionen zur Gesamtmenge des vorhandenen Silbers  $2 \times 10^{-18}$  zu eins.

Diese Rechnung lässt sich in Bezug auf die absolute Anzahl der Silberionen im Liter weiterführen, wenn man von der freilich etwas hypothetischen Annahme Gebrauch macht, dass in einem Gramm-Atomgewicht rund  $10^{24}$  einzelne Atome enthalten sind<sup>1)</sup>. Die Konzentration der Silberionen in der Cyankaliumlösung betrug ein Grammäquivalent in  $10^{20.7} = 5 \times 10^{20}$  Litern, was in jedem Liter  $\frac{10^{24}}{5 \times 10^{20}} = 2000$  Ionen, also in jedem Kubikcentimeter der Lösung zwei Ionen ergibt.

Man könnte hieraus einen Einwand gegen die ganze Betrachtungsweise ableiten. Denn wenn man ein Kubikcentimeter der Lösung in drei gleiche Teile teilt, so müsste mindestens einer dieser Teile überhaupt kein Silberion enthalten. Ein solcher Einwand wäre begründet, wenn man annehmen dürfte, dass wenn ein Silberatom einmal unter solchen Umständen Ion geworden ist, es immer in diesem Zustande bleibt. Eine solche Annahme wäre aber ganz unangemessen. Vielmehr müssen wir das Ergebnis der Rechnung so auffassen, dass im allgemeinen jedes Silberatom vorübergehend in den Ionenzustand gelangt, dass aber seine Existenzdauer in diesem Zustande nur der Bruchteil  $2 \times 10^{-18}$  von seiner Existenzdauer im Zustande des komplexen Ions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^+$  ist.

**42. Anwendungen.** Die eben durchgeführten Betrachtungen gewähren ein vorzügliches Mittel zum Nachweis und zur Bestimmung der metallischen Ionen in Lösungen, in welchen sie auf andere Weise nicht nachweisbar sind. Während in anderen Fällen die Schärfe des Nachweises eines Stoffes in dem Masse abnimmt, als seine Menge geringer

<sup>1)</sup> Diese Zahl ergibt sich aus den I, 222 mitgeteilten Daten.

wird, liegt hier die Sache umgekehrt; der Potentialunterschied gegen das gleiche Metall in einer gewöhnlichen Lösung wird um so grösser, je kleiner die Konzentration des Ions in der zu prüfenden Flüssigkeit ist. Dabei ist die Anwesenheit anderer Ionen im allgemeinen gleichgültig, die Metallelektrode reagiert ausschliesslich auf ihre eigenen Ionen.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen lässt sich allgemein auf eine soeben beim Kaliumsilbercyanid angewendete Weise prüfen, falls die zu untersuchende komplexe Verbindung, wie es häufig der Fall zu sein pflegt, löslich ist. Alle schwerlöslichen Salze, in deren gesättigten Lösungen die Konzentration der Metallionen grösser ist, als in einer komplexen Verbindung dieses Metalles, müssen in einem Überschuss des anderen Bestandteils der komplexen Verbindung löslich sein. So lösen sich alle Silbersalze mit Ausnahme des Sulfids in Cyankalium, ferner lösen sich Chlorsilber und Bromsilber in Natriumthiosulfat, Jodsilber kaum mehr, Chlorsilber in Ammoniak, Brom- und Jodsilber aber nicht, indem sich in allen Fällen komplexe Verbindungen bilden. Demnach muss die Reihenfolge der zunehmenden Konzentration der Silberionen die folgende sein: Sulfid, Cyanid, Jodid, Thiosulfat, Bromid, Ammoniakverbindung, Chlorid. Die umgekehrte Reihenfolge ist für die elektromotorischen Kräfte gegen eine Lösung eines gewöhnlichen Silbersalzes, z. B. Silbernitrat, zu erwarten, da diese nur von der Konzentration der Silberionen in der Lösung abhängig sind. In der That fand ich gegen  $\frac{1}{10}$ -normales Silbernitrat folgende Werte:

|                     |                                  |         |
|---------------------|----------------------------------|---------|
| Silbernitrat (10 l) | gegen Chlorsilber in Chlorkalium | 0.51 V. |
| " "                 | " Ammoniak                       | 0.54 "  |
| " "                 | " Bromsilber in Bromkalium       | 0.64 "  |
| " "                 | " Natriumthiosulfat              | 0.84 "  |
| " "                 | " Jodsilber in Jodkalium         | 0.91 "  |
| " "                 | " Cyankalium                     | 1.31 "  |
| " "                 | " Natriumsulfid                  | 1.36 "  |

Die angewandten Lösungen waren normal; zu dem Ammoniak, dem Natriumthiosulfat und dem Cyankalium waren einige Tropfen Silberlösung gesetzt worden. Die Versuche sind als vorläufige mitgeteilt und können um einige Hundertstel Volt fehlerhaft sein. Die erwartete Beziehung tritt indessen zweifellos zu Tage und zeigt die Richtigkeit der Betrachtungen.

Während Schwefelsilber in Cyankalium nicht löslich ist, löst sich Schwefelkupfer leicht darin auf. Daher muss notwendigerweise beim Kupfer die Reihenfolge der beiden Reagenzien, Cyankalium und Natriumsulfid,

sich gegenüber dem Silber umkehren, indem eine Kette Kupfer, Kupfersulfat, Natriumsulfid, Kupfer schwächer sein muss, als wenn statt des Natriumsulfids Cyankalium genommen wird. In der That fand ich

Kupfer in Kupfersulfat gegen Kupfer in Natriumsulfid 1.14 V.

„ „ „ „ „ „ Cyankalium 1.47 „

Derartige Betrachtungen und Versuche lassen sich bis ins unbegrenzte vermannigfaltigen. Ich bin noch nicht in der Lage gewesen, grössere Versuchsreihen in diesem Gebiete durchzuführen; soweit ich aber bisher gelangt bin, habe ich keinen Widerspruch gegen die oben dargelegten Gesetze beobachten können. Eine Anzahl sich hier anschließender weiterer Beziehungen, welche mit chemischen Gleichgewichtszuständen im Zusammenhange stehen und grosses Interesse besitzen, können an dieser Stelle noch nicht zur Erörterung gelangen.

**43. Oxydations- und Reduktionsketten.** In den Ketten nach dem Daniellschen Typus haben die metallischen Elektroden einen doppelten Zweck zu erfüllen: sie dienen einerseits (physikalisch) als Leiter der Elektrizität zu und von den elektrolytischen Lösungen, andererseits (chemisch), indem sie mit ihrer Substanz an den in der Kette stattfindenden Reaktionen teilnehmen. Letztere Rolle kommt insbesondere der Anode zu, die als Reduktionsmittel dient und sich auflöst, während das reduzierte Metall sich an der Kathode ausscheidet.

Nun ist es möglich, beide Funktionen der Elektroden derart zu scheiden, dass sie nur als Zu- und Ableiter des elektrischen Stromes dienen, während die Reduktions- und Oxydationswirkung in den Elektrolyt verlegt wird. Senkt man z. B. zwei Elektroden von unangreifbarem Material, wie Kohle, einerseits in eine Lösung von Eisenchlorür, andererseits in eine Chlorkaliumlösung, die freies Chlor enthält, und verbindet beide Elektroden metallisch, während beide Elektrolyte miteinander, am besten unter Zwischenschaltung eines indifferenten Elektrolyts, wie Chlorkalium<sup>1)</sup>, in Berührung stehen, so erhält man einen Strom, bei welchem die im Reduktionsmittel stehende Elektrode als Anode, die andere als Kathode wirkt.

Um das Zustandekommen solcher Ströme zu verstehen, muss man sich klar machen, dass ein elektrolytisches Reduktionsmittel, wie solche hier allein in Betracht kommen, ein Stoff ist, in welchem eine Tendenz zur Bildung neuer positiver oder zur Vernichtung vorhandener negativer Ionenladungen besteht. Umgekehrt entstehen in einem Oxydationsmittel negative oder verschwinden positive Ladungen. Beide Vorgänge können

<sup>1)</sup> Chlorkalium empfiehlt sich am meisten für solche Zwecke, weil seine beiden Ionen sehr nahe gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzen.

für sich allein nicht erfolgen, da Elektrizitätsmengen eines Zeichens nie ohne solche des entgegengesetzten Zeichens entstehen oder verschwinden können; jeder Reduktionsvorgang bedingt also einen gleichzeitigen Oxydationsvorgang und umgekehrt. Bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen erfolgen beide Prozesse in demselben Raume, und die entsprechenden elektrischen Erscheinungen werden nicht sichtbar; um letztere beobachten zu können, muss man das Oxydations- und das Reduktionsmittel voneinander trennen und einerseits durch einen indifferenten Elektrolyt, andererseits durch einen metallischen Leiter verbinden.

In der oben erwähnten Kette haben die zweiwertigen Ferroionen des Eisenchlorürs die Tendenz, unter Aufnahme einer dritten positiven Einheit in dreiwertige Ferroionen überzugehen. Andererseits haben die Chlormolekeln die Tendenz, unter Aufnahme zweier negativer Einheiten in Chlorionen überzugehen. Beide Vorgänge sind für sich unmöglich. Sorgt man aber durch einen metallischen Leiter dafür, dass die erforderlichen Elektrizitätsbewegungen zu stande kommen können, so erfolgt auch der chemische Vorgang; an der in das Eisenchlorür tauchenden Elektrode nehmen die Ferroionen je eine positive Einheit auf, und die entsprechenden negativen Elektrizitätsmengen dienen an der anderen Elektrode dazu, die Chlormolekeln in Ionen übergehen zu lassen.

Derartige Ketten gewähren einen einigermassen überraschenden Anblick, indem es den Anschein hat, als wirke das Oxydationsmittel Chlor durch den Draht in der Ferne, um an der anderen Elektrode das Eisenchlorür in Chlorid überzuführen<sup>1)</sup>. Auch macht das Verständnis ihrer Wirkungsweise ohne die Theorie der freien Ionen erhebliche Schwierigkeiten. Auf Grund der letzteren wissen wir aber, dass das Wesentliche beim Übergang von Ferrosalzen in Ferrisalze in der Aufnahme einer dritten positiven Einheit der Elektrizitätsmenge besteht, und es hat nichts unerwartetes, dass bei Zufuhr der erforderlichen elektrischen Ladung die entsprechende Umwandlung eintritt. Gleichzeitig muss sich, wie noch besonders erwähnt werden mag, eine entsprechende Menge von Anionen in die Lösung hinein bewegen, da sonst eine Anhäufung positiver Elektrizität stattfinden würde. Solche werden in genau der erforderlichen Zahl an der Kathode aus den indifferenten Chlormolekeln gebildet und verschieben sich durch die Berührungsstelle der Elektrolyte, resp. die Zwischenflüssigkeit im Sinne des negativen Stromes.

Es ist wesentlich, sich diese Vorgänge völlig klar zu machen, und insbesondere zu beachten, dass der Teil des chemischen Vorganges,

---

<sup>1)</sup> Vgl. W. Ostwald, *Ztschr. f. ph. Ch.* 9, 540. 1892.

welcher etwa bei Fortlassung eines indifferenten Zwischenelektrolyts an der Berührungsstelle der beiden wirksamen Lösungen stattfindet, für die Strombildung ganz und gar nicht in Betracht kommt. Durch die ganze Geschichte des Galvanismus zieht sich das von den Vertretern der Kontakttheorie stets der chemischen Theorie entgegengehaltene Argument, dass man Ketten herstellen kann, in welchen starke chemische Vorgänge stattfinden können, während die elektrischen gering sind. Dabei ist aber die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dass jeder chemische Vorgang einen proportionalen elektrischen bedingen müsse. Aus den oben gegebenen Darlegungen geht aber hervor, dass nur ganz bestimmte chemische Vorgänge elektrisch wirksam sein können, und dass in Ketten von der oben geschilderten Art alle unmittelbare chemische Wirkung nutzlos ist; nur die mittelbaren, an den Elektroden sich abspielenden chemischen Vorgänge bedingen die entsprechende, durch das Faradaysche Gesetz geregelte Elektrizitätsbewegung.

Es dient vielleicht zu besserer Erfassung dieser Verhältnisse, wenn ich noch besonders darauf hinweise, dass gerade die bekanntesten aller chemischen Vorgänge, die Bildung der Salze aus Säure und Base, und die gegenseitigen Umsetzungen der Salze niemals für sich zu äquivalenten elektrischen Erscheinungen Anlass geben können. Denn bei solchen Vorgängen finden keine Änderungen der vorhandenen Ionenladungen statt. Höchstens vereinigen sich, wie bei dem Neutralisationsvorgang, äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen (z. B.  $H^+$  und  $OH^-$ ), um in indifferente Verbindungen ( $H_2O$ ) überzugehen; doch lässt sich naturgemäss ein solcher Vorgang nicht räumlich in zwei Anteile trennen und somit auch nicht elektromotorisch verwerten. Bis auf den heutigen Tag dauert die Unklarheit über die notwendige Bedingung, unter welcher allein chemische Vorgänge zu elektrischen führen können, und lassen sich die Versuche verfolgen, alle möglichen chemischen Prozesse, ohne Rücksicht auf ihre Natur, als Quellen elektrischer Energie in Anspruch zu nehmen.

Die einzige Weise, in welcher der oben bezeichnete Vorgang an Salzen zu Potentialunterschieden und Strömen führen kann, ist die der Diffusionsketten. (S. 843.) Diese aber hängen nur von der Beweglichkeit der Ionen ab und haben mit chemischen Vorgängen unmittelbar gar nichts zu thun.

**44. Gesetze der Oxydations- und Reduktionsketten.** Ketten nach dem oben geschilderten Typus sind insbesondere von Arrott<sup>1)</sup> und von

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 22, 427. 1843.

Wright und Thomson<sup>1)</sup> untersucht worden, ohne dass ausser den That-  
sachen, dass die im Reduktionsmittel befindliche Elektrode als Anode  
wirkt, und dass Ketten von zum Teil ganz erheblicher elektromotorischer  
Kraft sich auf diese Weise herstellen lassen, allgemeine Ergebnisse zu  
verzeichnen gewesen wären. Erst durch eine in neuester Zeit von W.  
D. Bancroft<sup>2)</sup> in meinem Laboratorium ausgeführte Arbeit ist eine systematische Kenntniss ihrer elektromotorischen Kräfte und der allgemeinen  
Gesetze, denen sie unterworfen sind, erlangt worden.

Die Ergebnisse seiner Messungen sind zunächst in der nebenstehen-  
den Tabelle zusammengestellt. Dieselbe enthält die bei der Verbindung  
der in der ersten Spalte verzeichneten Reduktionsmittel mit den über-  
geschriebenen Oxydationsmitteln durch Platinelektroden beobachteten  
elektromotorischen Kräfte in Volts, welche, wie man sieht, von nahezu  
Null bis zwei Volts ansteigen.

Das Hauptergebnis, welches sich unmittelbar aus den Zahlen ab-  
lesen lässt, ist, dass die elektromotorische Kraft der untersuchten Ketten  
eine ausgeprägt additive Eigenschaft ist, d. h. sie ist die Summe aus je  
einer dem Oxydationsmittel und einer dem Reduktionsmittel abhängigen  
Konstante, und in keiner Weise den Einfluss einer besonderen Wirkung  
zwischen beiden erkennen lässt. Auch ergeben sich dieselben Werte  
unabhängig davon, ob man die Berührung der beiden Reagenzien un-  
mittelbar oder durch Zwischenschaltung eines anderen Elektrolyts, der  
selbst wieder ein beliebiges Oxydations- oder Reduktionsmittel sein darf,  
stattfinden lässt.

Daraus folgt, dass die beobachteten Potentialunterschiede an den  
Berührungsstellen der Elektroden mit den Lösungen ihren Sitz haben,  
und an der Berührungstelle der letzteren keine vorhanden sind. In  
aller Stränge lässt sich die letztere Behauptung allerdings nicht auf-  
stellen, da an der Berührungstelle der Elektrolyte jedenfalls die elek-  
tromotorischen Kräfte auftreten, die von der ungleichen Geschwindig-  
keit der Ionen herrühren; aus den S. 850 angegebenen Formeln und  
Zahlen geht aber hervor, dass diese Grössen von viel niedrigerer Ord-  
nung sind und gegenüber den nach ganzen Volt zählenden Potential-  
sprüngen an den Elektroden verschwinden.

Der additive Charakter der gemessenen elektromotorischen Kräfte  
geht daraus hervor, dass die Unterschiede aller entsprechender Glieder  
in je zwei beliebigen horizontalen oder vertikalen Reihen konstant ist.  
So haben alle Ketten mit saurer Permanganatlösung eine um 0,37 V höhere

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1887, 672.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 10, 387. 1892.



|                                                   | K, Permanganat<br>+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Cr <sup>3</sup> , KCl | MnO <sub>2</sub> , HCl | KJO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Br <sup>2</sup> , KBr | KClO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KOH | Br <sub>2</sub> , KOH | KClO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | FeCl <sub>3</sub> | Cr <sup>3</sup> , KOH | KNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Ferrioxal | J <sub>2</sub> , KI | KFe <sup>3</sup> Oxal. |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------|---------------------|------------------------|
| SnCl <sup>2</sup> , KOH                           | 2.061                                              | 1.969                 | 1.981                  |                                                   | 1.723                 | 1.506                                              | 1.697                               | 1.618                 |                                                    | 1.349            |                   | 1.486                 |                                                   | 1.366                                         | 1.295     | 1.190               | 0.988                  |
| Schwefelnatrium                                   | 1.855                                              | 1.758                 | 1.721                  | 1.578                                             | 1.519                 | 1.405                                              | 1.486                               | 1.405                 | 1.226                                              |                  |                   | 1.278                 |                                                   | 1.154                                         | 1.071     | 0.981               |                        |
| Hydroxylamin KOH                                  |                                                    | 1.725                 |                        |                                                   | 1.480                 |                                                    |                                     |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 1.120                                         | 1.089     |                     |                        |
| Chromacetat                                       |                                                    | 1.696                 |                        |                                                   | 1.454                 |                                                    | 1.316                               | 1.233                 |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 1.084                                         |           | 0.808               |                        |
| Pyrogallol KOH                                    | 1.680                                              | 1.590                 | 1.546                  |                                                   | 1.348                 |                                                    | 1.165                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.984                                         | 0.901     |                     |                        |
| Hydrochinon KOH                                   | 1.581                                              |                       |                        |                                                   |                       |                                                    | 1.115                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.828                                         | 0.745     |                     |                        |
| Hydroschwefels. Zink                              | 1.485                                              | 1.386                 | 1.348                  |                                                   | 1.143                 |                                                    |                                     |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.783                                         | 0.702     |                     |                        |
| KFe-Oxalat                                        |                                                    | 1.379                 |                        |                                                   |                       |                                                    |                                     |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.775                                         | 0.692     |                     |                        |
| Chromacetat                                       |                                                    | 1.301                 |                        |                                                   | 1.058                 |                                                    | 1.028                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.696                                         |           |                     |                        |
| Ferrocyankalium                                   |                                                    | 1.180                 |                        |                                                   | 0.948                 |                                                    | 0.925                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.589                                         |           |                     |                        |
| Jod + KOH                                         |                                                    | 1.178                 |                        |                                                   | 0.934                 |                                                    | 0.905                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.572                                         | 0.494     |                     |                        |
| SnCl <sup>2</sup> , HCl                           | 1.265                                              | 1.171                 | 1.129                  |                                                   | 0.928                 | 0.920                                              | 0.900                               | 0.819                 |                                                    |                  |                   | 0.688                 |                                                   | 0.566                                         | 0.486     | 0.392               |                        |
| Arsenigs. Kalium                                  | 1.266                                              | 1.160                 | 1.122                  |                                                   | 0.918                 |                                                    | 0.889                               | 0.809                 |                                                    |                  |                   | 0.679                 |                                                   | 0.556                                         | 0.478     | 0.383               | 0.348                  |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>                  |                                                    | 1.152                 |                        |                                                   |                       |                                                    | 0.879                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.545                                         |           |                     |                        |
| Cu <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>                   | 1.203                                              | 1.104                 |                        |                                                   | 0.865                 |                                                    | 0.836                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.503                                         |           |                     |                        |
| Na <sup>2</sup> SO <sub>3</sub>                   | 1.189                                              | 1.088                 |                        |                                                   | 0.846                 |                                                    | 0.820                               |                       |                                                    |                  |                   | 0.607                 |                                                   | 0.487                                         | 0.407     | 0.311               |                        |
| Na <sup>2</sup> SO <sub>4</sub>                   | 1.181                                              | 1.082                 | 1.043                  | 0.905                                             | 0.839                 | 0.890                                              | 0.812                               | 0.729                 | 0.682                                              | 0.672            | 0.654             | 0.601                 | 0.556                                             | 0.478                                         | 0.399     | 0.304               | 0.263                  |
| Na <sup>2</sup> HPO <sub>3</sub>                  |                                                    | 1.071                 |                        |                                                   | 0.828                 |                                                    | 0.802                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.469                                         | 0.390     |                     |                        |
| Ferrocyankalium                                   | 1.168                                              | 1.070                 | 1.033                  | 0.894                                             | 0.828                 |                                                    | 0.801                               | 0.719                 | 0.671                                              | 0.661            | 0.642             | 0.589                 | 0.544                                             | 0.467                                         | 0.387     | 0.294               | 0.252                  |
| Fe <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> , neutral         | 1.129                                              |                       |                        |                                                   |                       |                                                    | 0.764                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.428                                         |           |                     |                        |
| Hydroxylamin HCl                                  |                                                    | 1.028                 |                        |                                                   | 0.786                 |                                                    |                                     |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.425                                         | 0.345     |                     |                        |
| NaHSO <sub>3</sub>                                | 1.100                                              | 1.001                 | 0.962                  | 0.826                                             | 0.756                 | 0.752                                              | 0.733                               | 0.651                 | 0.603                                              | 0.594            | 0.575             | 0.575                 | 0.474                                             | 0.400                                         | 0.318     | 0.225               | 0.182                  |
| H <sup>2</sup> SO <sub>3</sub>                    | 1.044                                              | 1.946                 |                        |                                                   | 0.706                 |                                                    | 0.679                               | 0.596                 |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.345                                         | 0.263     | 0.171               |                        |
| FeSO <sub>4</sub> .H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> | 0.968                                              | 0.875                 |                        |                                                   | 0.638                 |                                                    | 0.602                               |                       |                                                    |                  |                   |                       |                                                   | 0.268                                         | 0.191     | 0.092               |                        |

elektromotorische Kraft, als die entsprechenden Ketten mit Chromsäure, und dieser Unterschied ist ganz unabhängig von dem Reduktionsmittel, mit welchem beide kombiniert sind. Ebenso giebt Schwefelnatrium mit jedem Oxydationsmittel eine um 0.75 bis 0.76 höhere elektromotorische Kraft als saures Natriumsulfit. Bestimmt man daher die elektromotorischen Kräfte von  $n_1$  verschiedenen Reduktionsmitteln gegen ein einziges Oxydationsmittel, und ebenso die von  $n_2$  Oxydationsmitteln gegen ein Reduktionsmittel, so kann man die elektromotorischen Kräfte sämtlicher  $n_1 n_2$  möglichen Ketten aus diesen vorausberechnen.

Der additive Charakter geht aber noch weiter, denn er erstreckt sich auch auf die Ketten aus zwei verschiedenen Oxydations- oder Reduktionsmitteln. Man kann sich von der Notwendigkeit einer solchen Beziehung derart überzeugen, dass man sich zwei Ketten gebaut denkt, eine aus dem Oxydationsmittel  $O_1$  und dem Reduktionsmittel  $R_1$ , die zweite aus einem zweiten Oxydationsmittel  $O_2$  und demselben Reduktionsmittel  $R_1$ . Schaltet man beide gegeneinander, so hat man die Anordnung Pt,  $O_1$ ;  $R_1$ , Pt; Pt,  $R_1$ ,  $O_2$ , Pt. Von den sechs Potentialsprüngen Pt— $O_1$ ,  $O_1$ — $R_1$ ,  $R_1$ —Pt, Pt— $R_1$ ,  $R_1$ — $O_2$ ,  $O_2$ —Pt heben sich  $R_1$ —Pt und Pt— $R_1$  als entgegengesetzt gleich heraus;  $O_1$ — $R_1$  und  $R_1$ — $O_2$  sind nach den oben gemachten Darlegungen einzeln nahezu gleich Null und fallen daher gleichfalls fort, so dass als endlicher Potentialunterschied zwischen den Elektroden nur die Summe Pt— $O_1$  plus  $O_2$ —Pt nachbleibt. Bancroft hat sich in der That überzeugt, dass Zusammenstellungen zweier Oxydationsmittel elektromotorische Kräfte geben, welche gleich dem Unterschiede ihrer elektromotorischen Kräfte gegen ein beliebiges Reduktionsmittel sind. So fand er folgende Werte

|                                                     | beob. | ber.  |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|
| Permanganat, angesäuert, gegen Chlor in Chlorkalium | 0.095 | 0.097 |
| „ „ „ Chromsäure                                    | 0.365 | 0.366 |
| „ „ „ Ferricyankalium                               | 0.782 | 0.781 |
| „ „ „ Jodjodkalium                                  | 0.875 | 0.874 |

Daraus geht hervor, dass in elektromotorischer Beziehung eine scharfe Grenze zwischen Oxydations- und Reduktionsmitteln nicht besteht. Eine solche tritt erst zu Tage, wenn man den Strom schliesst. Dann kann eine Kette, z. B. aus Permanganat und Chromsäure, keinen dauernden Strom geben, weil für die zur Reduktion des Permanganats verbrauchten negativen Elektrizitätsmengen von der Chromsäure nicht geliefert werden können<sup>1)</sup>. Der elektrische Vorgang beschränkt sich alsdann auf

<sup>1)</sup> Die Bildung von Überchromsäure soll ausgeschlossen sein.

eine einmalige Ladung der Elektroden, und die Kette „polarisiert sich“, d. h. ihre elektromotorische Kraft vermindert sich bis auf Null.

Doch giebt es in der That Stoffe, welche sowohl als Oxydations- wie als Reduktionsmittel wirken können, wie z. B. eine Lösung von Jod in Kali. Diese enthält wesentlich wahrscheinlich Kaliumhypojodit,  $\text{KJO}$ , neben Jodkalium, und ersteres wird durch Oxydationswirkung in Kaliumjodat, durch Reduktionswirkung in Kaliumjodid verwandelt. In der That hat Bancroft sich überzeugt, dass auf Zusatz dieser Lösung zu einem Gemisch von rotem Blutlaugensalz und Ferrichlorid alsbald ein Niederschlag von Berlinerblau entsteht, in dem das Eisenchlorid reduziert wird. Dem Natriumsulfid gegenüber wirkt sie dagegen als Oxydationsmittel. Es ist ersichtlich, dass die Möglichkeit einer solchen Doppelwirkung davon abhängig ist, dass sowohl ein Oxydations- wie ein Reduktionsvorgang an demselben Stoffe möglich ist.

Von weiteren allgemeinen Ergebnissen lässt sich aufführen, dass die beobachteten elektromotorischen Kräfte von der Natur der vorhandenen indifferenten (d. h. ihre Beschaffenheit bei der Reaktion nicht ändernden) Ionen unabhängig sind. So geben die Ferrosalze unabhängig von ihrem Anion dieselbe Wirkung, ebenso Kalium- und Natriumsulfit und -bisulfit, Natrium- und Baryumthiosulfat. Dagegen giebt Kaliumferrooxalat und Kaliumferrocyanid andere Werte als die eigentlichen Ferrosalze, denen man sie häufig anschliesst; dies liegt daran, dass in ihnen keine Ferriionen vorhanden sind, welche eine positive Einheit aufzunehmen bereit sind, sondern die komplexen Ionen  $\text{Fe}(\text{C}^2\text{O}^4)^{2-}$  und  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , von denen das zweite einfach eine negative Einheit abzugeben strebte, während das erste mit einem Oxalsäureion ( $\text{C}^2\text{O}^4$ )<sup>2-</sup> zusammentritt, um unter Verlust einer negativen Einheit in das Ion der Ferrioxalate,  $\text{Fe}(\text{C}^2\text{O}^4)^{3-}$  überzugehen.

Nur eine allgemeine Ausnahme von diesem Gesetz ist insofern vorhanden, als die elektromotorische Kraft der Oxydationsmittel durch Säuren erhöht, durch Alkalien erniedrigt wird; Reduktionsmittel verhalten sich umgekehrt. In vielen Fällen werden die chemischen Vorgänge unter diesen Bedingungen verschieden sein; so geben die Permanganate in saurer Lösung Manganosalze, während sie in alkalischer zunächst Manganat, sodann Mangansuperoxyd bilden. In dieser Beziehung, was den Zusammenhang der elektromotorischen Kräfte und der speziellen chemischen Vorgänge in solchen Fällen anlangt, wo deren mehrere möglich sind, ist der Forschung noch ein weites, gegenwärtig fast völlig unbekanntes Feld offen.

Indessen ist es doch noch zu betonen, dass der regelmässige Unter-

schied, welchen Bancroft für saure und alkalische Lösungen gefunden hat, nicht allein auf solche Unterschiede zurückzuführen ist. Denn wenn mit Platin, einem Alkali und einer Säure ohne Zusatz von Reduktions- und Oxydationsmitteln eine Kette gebildet wird, so beobachtet man eine elektromotorische Kraft in dem Sinne, dass das Platin in Alkali Anode, in Säure Kathode ist. Diese elektromotorische Kraft ist sehr inkonstant, und beim Stromschluss polarisiert sich das Platin bald bis annähernd zum Werte Null. Die Ursache dieses Potentialunterschiedes wird bei Gelegenheit der Gaskette besprochen werden, wo sich auch für die vorliegende Frage Material ergeben wird.

Im übrigen hat Bancroft sich überzeugt, dass, wenn die Elektroden nicht angegriffen werden, die elektromotorische Kraft von ihrer Beschaffenheit wesentlich unabhängig ist. Insbesondere geben Elektroden von gereinigter Kohle dieselben Werte, wie Platin, doch sind die Versuche wegen der Schwierigkeit, reine Kohlenelektroden zu beschaffen, nicht sehr weit ausgedehnt worden, und es ist insbesondere die Frage nach dem Einflusse der sauren oder alkalischen Reaktion bei Kohlenelektroden nicht zu eingehender Untersuchung gelangt.

Ein Einfluss der Konzentration auf die elektromotorische Kraft konnte nicht nachgewiesen werden. Theoretisch liegt die Sache so, dass der Einfluss der Verdünnung Null ist, wenn die Zahl der selbständigen Molekeln (indifferente Molekeln und Ionen) während der Reaktion sich nicht verändert. Denn in diesem Falle ist die osmotische Arbeit gleich Null, und die Konzentration hat keinen Einfluss. Dies gilt sowohl für die einzelnen Elektroden, wie auch für die ganze Kette. Ist dagegen mit der Reaktion eine Änderung der Molekelzahl verknüpft, so kommt die entsprechende osmotische Energie in Frage, welche sich je nach dem Sinn der Veränderung der Molekelzahl der elektrischen hinzufügt oder sie vermindert. Von der Entwicklung der Formeln kann hier abgesehen werden, da noch keine Thatsachen bekannt sind, mit denen sie verglichen werden könnten.

Bancroft hat bei seinen dahin zielenden Versuchen einen Einfluss der Konzentration nicht nachweisen können. Er fand beispielsweise:

|                      |       |                              |       |
|----------------------|-------|------------------------------|-------|
| Natriumbisulfit (5l) | gegen | KJ + J <sup>a</sup> (100l)   | 0.226 |
| "                    | "     | " (2.5l)                     | 0.225 |
| "                    | "     | KBr + Br <sup>a</sup> (25l)  | 0.759 |
| "                    | "     | KBr + Br <sup>a</sup> (2.5l) | 0.761 |
| "                    | "     | Ferricyankalium (5l)         | 0.315 |
| "                    | "     | " (100l)                     | 0.310 |

Die Zahlen hinter den Namen der Reagenzien bedeuten die Verdünnung in Litern auf ein Grammmolekulargewicht. Diese Messungen, sowie zahlreiche andere Kombinationen lassen keinen Einfluss der Konzentration, der die Fehlergrenzen überschreitet, erkennen.

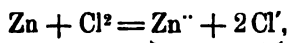
Die Frage, wie sich Gemische verschiedener Oxydations- oder Reduktionsmittel verhalten, ist von Bancroft gleichfalls gelegentlich geprüft und dahin entschieden worden, dass in solchen nur das stärkere, d. h. die höhere elektromotorische Kraft gebende Reagens seine elektromotorische Wirkung bethätigt. Auch dies war vorausszusehen. Denn würde z. B. in einem Gemisch zweier Oxydationsmittel das schwächere durch den Strom reduziert werden, so müsste alsbald das entstandene Reduktionsprodukt durch das stärkere Oxydationsmittel oxydiert werden, d. h. ein solcher Vorgang ist von vornherein nicht möglich. Denn der Strom entsteht eben erst durch die Tendenz des Oxydationsmittels, von seinem höheren chemischen Potential auf ein niedrigeres überzugehen, und solche Übergänge betreffen notwendig zuerst die Stoffe höchsten chemischen und daher auch höchsten elektrischen Potentials.

**45. Chemische Betrachtungen.** Das Wesen der Oxydations- und Reduktionsvorgänge an Elektrolyten besteht, wie oben erwähnt wurde, in der Aufnahme oder Abgabe von Ionenladungen; Oxydationsmittel sind solche Stoffe, welche negative Ladungen aufnehmen oder positive abgeben, Reduktionsmittel solche, bei denen das Umgekehrte der Fall ist.

Wie sich aus dieser Definition ergibt, ist die unmittelbare Wortbedeutung des Namens Oxydationsmittel etwas enger, als seine Definition; diese entspricht indessen durchaus dem Sprachgebrauche, nach welchem die Überführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid durch Chlor unbedenklich ebenso als Oxydation bezeichnet wird, wie die Bildung des Ferrisulfats aus dem Ferrosalz durch Salpetersäure, obwohl im ersten Falle der Sauerstoff gar nicht in Frage kommt.

Die Oxydationsmittel lassen sich nach der Beschaffenheit der Vorgänge, welche sie verursachen, in folgende Gruppen sondern.

**I. Indifferenten Stoffe gehen in negative Ionen über.** Beispiele sind die Halogene, Chlor, Brom und Jod; die Reaktion ist beim Chlor  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}'$ . Der Übergang kann hier wie bei allen folgenden Vorgängen nur unter gleichzeitiger Bildung ebenso vieler positiver Ladungen oder Vernichtung ebenso vieler negativer erfolgen. Ersteres tritt beispielsweise bei der Einwirkung des Chlors auf Metalle ein:



letzteres bei der Verdrängung eines Halogens durch ein anderes:



II. Positive Ionen gehen in indifferente Stoffe über. Beispiele sind die Lösungen der edlen Metalle, welche unter Abscheidung des Metalls im indifferenten Zustande „oxydierend“ wirken. Auch hierbei können entweder gleichzeitig negative Ionen verschwinden oder positive erzeugt werden. Für den ersten Fall weiss ich kein sicheres Beispiel; es würde etwa eintreten, wenn Goldtrijodid in Gold und freies Jod zerfiel,  $2Au^{+++} + 6J' = 2Au + 3J^2$ . Der zweite ist dagegen sehr häufig; jede Verdrängung eines Metalls durch ein „leichter oxydierbares“ beruht auf der Bildung neuer positiver Ionen auf Kosten der Ladung der vorhandenen unter Abscheidung derselben in indifferentem Zustande.

III. Negative Ionen vermehren ihre elektrische Ladung, wobei wieder gleichzeitig entweder positive Ionen gebildet, resp. positive Ladungen vermehrt, oder negative Ionen vernichtet, resp. negative Ladungen vermindert werden müssen. Solche Oxydationsmittel sind z. B. Ferricyankalium und Kaliumpermanganat. Ersteres wirkt, indem das dreiwertige Ion  $Fe(CN)^{6''}$  in das vierwertige des Ferrocyanalkaliums übergeht, letzteres (in seiner ersten Stufe), indem das einwertige  $MnO^4'$  in das zweiwertige Ion  $MnO^4''$  der Manganate übergeht.

IV. Positive Ionen vermindern ihre Ladung. Beispiele sind Ferrisalze, welche unter Übergang der positiv dreiwertigen Ferriionen in zweiwertige Ferriionen oxydierend wirken, ebenso Cupri-, Mercuri- und andere Salze von Metallen, welche in verschiedener Wertigkeit auftreten können.

V. Die unter I bis IV genannten Vorgänge finden gleichzeitig oder unter Beteiligung indifferenter Stoffe statt. Oxydationswirkungen, wie sie z. B. durch die Sauerstoffsäuren des Chlors und Mangans, durch Salpetersäure und ähnliche Stoffe bedingt werden, sind elektrochemisch zusammengesetzte Vorgänge. Um einen verhältnismässig einfachen Fall zu analysieren, betrachten wir die Wirkung der Chlorsäure, welche aus den Ionen  $H'$  und  $ClO^5$  besteht. Indem das Ion  $ClO^5$  in das Chlorion  $Cl'$  übergeht, werden drei indifferente Sauerstoffatome verfügbar, die ihrerseits durch Einwirkung auf das Wasser nach der Formel  $3O + 3H^2O = 6OH'$  sechs negative Hydroxylionen<sup>1)</sup> bilden können, wenn gleichzeitig ebenso viele positive Ionen (z. B. durch

<sup>1)</sup> Zweiwertige Sauerstoffionen, deren Annahme einfacher wäre, sind in wässrigen Lösungen bisher nicht nachgewiesen; statt ihrer treten stets Hydroxylionen auf.

Auflösung eines Metalls) entstehen. Man könnte den Vorgang auch so auffassen, dass das Wasser unmittelbar auf das Ion  $\text{ClO}^{\text{III}}$  wirkt, um das siebenwertige  $\text{Cl}(\text{OH})^{\text{VII}}$  zu bilden, welches unter Austritt von  $6\text{OH}'$  in das einwertige  $\text{Cl}'$  übergeht; das Ergebnis der Betrachtung ist in beiden Fällen das gleiche.

Etwas verwickelter ist die Oxydationswirkung der Übermangansäure in saurer Lösung, welche aus dem negativ einwertigen Ion  $\text{MnO}^{\text{IV}}$  das positiv zweiwertige Ion  $\text{Mn}^{\text{II}}$  der Manganosalze entstehen lässt. Die vier indifferenten Sauerstoffatome können beim Austritt aus dem Komplex mit Wasser acht negative Hydroxylionen geben, wodurch acht positive Ionenladungen entstehen könnten. Von diesen werden aber drei verbraucht, um aus dem übrig gebliebenen Rest  $\text{Mn}'$  das zweiwertig positive Ion  $\text{Mn}^{\text{II}}$  zu machen, so dass zur Oxydationswirkung nur fünf Einheiten verfügbar bleiben, wie denn bekanntlich beispielsweise eine Molekel Kaliumpermanganat fünf Molekeln Eisen als Ferrosalz zu Ferrisalz oxydieren kann.

Die Reduktionsvorgänge sind den Oxydationsvorgängen ganz analog zu schematisieren; es wird genügen, wenn ich die möglichen Fälle kurz anführe.

I. Indifferente Stoffe bilden positive Ionen. Beispiele: Zinkstaub, Natriumamalgam.

II. Negative Ionen gehen in den indifferenten Zustand über. Beispiel: Reduktion durch Jodwasserstoff.

III. Positive Ionen vermehren ihre Ladung. Beispiele: Zinnchlorür, Ferrosalze.

IV. Negative Ionen vermindern ihre Ladung. Reduktionswirkung durch Ferrocyankalium. Übergang von Thiosulfaten in Tetrathionate.

V. Zusammengesetzte Vorgänge, insbesondere unter Mitwirkung des Wassers.

Um auch hier einen etwas verwickelteren Fall zu betrachten, nehmen wir die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure. Sie besteht aus den Ionen  $2\text{H}'$  und  $\text{SO}^{\text{IV}}$ ; letzteres geht mit Wasser in das gleichfalls zweiwertige Ion  $\text{SO}^{\text{IV}}$  über, wobei zwei Wasserstoffatome verfügbar werden, die nach dem Fall I in positive Ionen überzugehen bereit sind. Man könnte auch annehmen, dass sich das Wasser zu  $\text{SO}^{\text{IV}}$  addiert, um  $\text{H}\cdot\text{SO}^{\text{IV}}$  zu bilden, welches nicht bestehen kann, sondern zwei Wasserstoffatome abgespalten muss, doch ist die erste Betrachtungsweise mehr der gewohnten Auffassung entsprechend.

46. **Gasketten.** Ein Fall, welcher ganz und gar zu den vorher

geschilderten der Oxydations- und Reduktionsketten gehört, ist der der von Grove<sup>1)</sup> entdeckten Gasketten. Solche bestehen aus einem Elektrolyt (gewöhnlich verdünnte Schwefelsäure) und zwei Elektroden von Platin (am besten platinirt), die zum Teil in den Elektrolyt tauchen, zum Teil von zwei verschiedenen Gasen umgeben sind, die chemisch aufeinander einwirken können, wie z. B. Sauerstoff und Wasserstoff. Zwischen beiden Platinelektroden stellt sich ein Potentialunterschied her, und beim Stromschluss verschwinden die beiden Gase, indem das Produkt ihrer Verbindung entsteht.

Ein einfacher Fall der Gaskette liegt bei der Zusammenstellung Wasserstoff: Chlor vor. Hier hat der Wasserstoff ebenso wie das Chlor die Tendenz, in Ionen überzugehen; ersterer muss dazu positive, letzterer negative Ladung aufnehmen; diese wird den Elektroden entzogen, und dadurch wird der Strom in dem Verbindungsdraht veranlasst. Die elektromotorische Kraft des Vorganges misst den umwandelbaren Anteil der chemischen Energie. Nach den Bestimmungen von Beetz<sup>2)</sup> beträgt sie 1.42 Volt; für die an einem Gramm Wasserstoff vorhandene Elektrizitätsmenge von 96500 Coul. beträgt daher die elektrische Energie  $1.42 \times 96500 = 137000 \times 10^7$  Erg, und da  $10^7$  Erg gleich 0.002391  $K$  ist, so ist die elektrische Energie äquivalent 328  $K$ . Die Verbindung von gasförmigem Chlor und Wasserstoff zu gelöster Salzsäure entwickelt 393  $K$  (S. 103), so dass ein ziemlich beträchtlicher Teil des gesamten Energieunterschiedes, nämlich 83.5 Prozent, als verwandelbare Energie vorhanden ist.

Etwas verwickelter gestaltet sich die Theorie der Vorgänge in der Sauerstoff-Wasserstoffkette. Auch hier geht der Wasserstoff in Ionen über, für den Sauerstoff aber wird, da in wässerigen Lösungen das Ion  $O''$  nicht existenzfähig zu sein scheint, anzunehmen sein, dass er unter Aufnahme der zugeleiteten negativen Elektrizitätsmengen mit Wasser zu Hydroxylionen  $OH'$  zusammentritt, welche mit den vorhandenen Wasserstoffionen wieder Wasser bilden. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist von Beetz gleich 1.08 Volt gefunden worden. Es entspricht dies für  $H^2$  einer elektrischen Energie von 500  $K$ , während die Verbrennungswärme des Wasserstoffs 684  $K$  beträgt. Das Verhältnis ist in diesem Falle ungünstiger, als im vorigen, nämlich 73 Prozent, entsprechend der niedrigeren Dissociationstemperatur des Wassers gegenüber dem Chlorwasserstoff. Indessen sind diese Zahlen nur als ziemlich

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 14, 129. 1839; ib. 21, 417. 1842; Phil. trans. 1843, II. 91. Pogg. 58, 202. 1842. Pogg., Erg. II, 369.

<sup>2)</sup> Pogg. 77, 503. 1849.



grobe Annäherungen zu betrachten, da die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte von Gasketten erhebliche Schwierigkeiten macht.

Diese Schwierigkeiten liegen besonders in der geringen Konzentration der Lösungen. Bei gewöhnlichem Druck löst ein Liter Wasser rund 20 ccm Wasserstoff, während ein Gramm Wasserstoff unter gleichen Umständen den Raum von rund 11000 ccm einnimmt; die Lösung ist also weniger als  $\frac{1}{5000}$ -normal; ähnliches gilt für Sauerstoff und andere Gase. Es würde daher nur geringe Bedeutung haben, die zahlenmässigen Ergebnisse der mit solchen Ketten ausgeführten Bestimmungen<sup>1)</sup> elektromotorischen Kräfte anzugeben, da die Messungen verschiedener Beobachter bis um mehrere Zehntel Volt voneinander abweichen. Zudem sind die Versuche vielfach von Physikern ausgeführt worden, von welchen die chemische Reinheit der von ihnen angewandten Stoffe nicht in erster Linie beachtet wurde.

**47. Theorie der Gasketten.** Der einfachste Fall, welcher theoretischer Erörterung sich bietet, ist eine Gaskette, welche an beiden Elektroden Wasserstoff, und zwar unter verschiedenem Drucke, enthält. Es ist in einer solchen Anordnung kein Gleichgewicht vorhanden, bevor der Druck sich ausgeglichen hat; da dies auf elektrochemischem Wege geschehen kann, indem einerseits der unter stärkerem Druck stehende Wasserstoff sich in gelöste Ionen verwandelt, andererseits ebensoviele Ionen an der anderen Elektrode in gasförmigen Wasserstoff übergehen, so wird sich ein Potentialunterschied herstellen, welcher vollkommen wie der einer Konzentrationskette berechnet werden kann. Wir haben in der That wieder

$$\pi = \frac{0.0002 T}{n_0} \log \frac{p_1}{p_2},$$

wo  $p_1$  der grössere,  $p_2$  der geringere Druck des Wasserstoffs ist; da eine Molekel Wasserstoff  $H^2$  zwei Ionen  $H^+$  giebt, so ist  $n_0 = 2$ , und die Formel wird

$$\pi = 0.0001 T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Bei diesem Ansatz ist die Voraussetzung gemacht worden, dass die Konzentration des Elektrolyts (welcher eine Säure sein muss, da für den Vorgang Wasserstoffionen unentbehrlich sind) während des Stromdurchganges keine Änderung erleidet, dass also eine Anordnung analog der

<sup>1)</sup> Beetz, Pogg. 77, 493. 1845 und Wied. 5, 1. 1878. — Macaluso, Ber. Sachs. Ges. d. Wiss. 1873, 306. — Morley, Phil. Mag. (5) 5, 272. 1878. — Peirce, Wied. 8, 98. 1879. — Markowsky, Wied. 44, 457. 1891.

auf S. 828 geschilderten von zwei gegeneinander geschalteten Kalomelketten vorliegt.

Die Theorie gestaltet sich somit sehr ähnlich der der Konzentrationsketten, nur mit dem Unterschiede, dass nicht wie in jenem einfachsten Falle der Lösungsdruck des Metalles konstant und der osmotische Gegendruck des Kations veränderlich ist, sondern dass umgekehrt hier der Lösungsdruck des dem Metalle vergleichbaren Wasserstoffs veränderlich, der osmotische Gegendruck der Wasserstoffionen (die Konzentration der Säure) dagegen konstant ist.

Bei der Anwendung zweier verschiedener Gase, wie Wasserstoff und Chlor gelangt man zu einer Anordnung, welche der der Daniellschen Kette ähnlich ist. Der Potentialsprung an jeder Elektrode setzt sich aus einem konstanten und einem dem Logarithmus des Druckes  $p$  proportionalen Wert zusammen und kann daher geschrieben werden

$$\pi_1 = \frac{0.0002 T}{n_e} (\log p_1 + \log P_1),$$

wo  $\log P_1$  jenen konstanten Wert darstellt, welcher das Mass der Tendenz des Gases ist, in den Ionenzustand überzugehen, wenn es unter dem Drucke eins steht. Für die andere Elektrode gilt eine ganz entsprechende Formel

$$\pi_2 = \frac{0.0002 T}{n_e} (\log p_2 + \log P_2),$$

und für die aus beiden zusammengesetzte Kette im einfachsten Falle, dass  $p_1 = p_2$  und auch die beiden  $n_e$  gleich sind,

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0.0002 T}{n_e} \log \frac{P_1}{P_2},$$

welche Formel wieder die vollkommenste Analogie mit der auf S. 876 gegebenen für die Voltaschen Ketten zeigt. Auch die Konstanten  $\log P_1$  und  $\log P_2$  haben in beiden Fällen analoge Bedeutung; sie sind das Mass der Tendenz zur Ionenbildung und haben den Charakter einer elektromotorischen Kraft.

Auch bei diesem Ansatz ist auf eine mögliche Konzentrationsänderung des Elektrolyts in der Nähe der Elektroden nicht Rücksicht genommen worden. Die von diesen abhängigen elektromotorischen Kräfte berechnen sich leicht aus den Änderungen, welche der osmotische Druck des Elektrolyts durch den Stromdurchgang erfährt, und beschränken sich auf kleine Beträge.

48. **Die Rolle der Elektroden.** Die Beschaffenheit der Elektroden hat in den vorstehenden Formeln keinen besonderen Ausdruck gefunden; sie kann gegebenen Falls als in den Konstanten  $P_1$  und  $P_2$  enthalten

angesehen werden. Wenn aber die Bedingung erfüllt ist, dass die Elektroden ausser der Substanz des Gases nichts an den Elektrolyt abgeben und auch nichts aus ihm aufnehmen, — was im allgemeinen für Elektroden aus Platin, Gold, Kohle, Palladium etc. mehr oder weniger angenähert gelten wird — so lässt sich beweisen, dass ihre Natur überhaupt nicht in Frage kommt.

Damit eine Gaskette wirksam ist, wird man im allgemeinen annehmen müssen, dass die Gase in der Substanz der Elektroden mehr oder weniger löslich sind, oder wenigstens von der Oberflächenschicht der Elektroden adsorbiert werden, da sonst ein freier Übergang der Elektrizität von den Elektroden zur Substanz des Gases und die entsprechende Ionenbildung schwerlich denkbar wäre. Ohnedies sind Lösung und Adsorption so allgemeine Erscheinungen, dass jene Voraussetzung unter allen Umständen zulässig ist. Denken wir uns nun zwei Elektroden aus verschiedenem Material, z. B. Platin und Palladium, von denen jede für sich mit Wasserstoff von einer Atmosphäre Druck im Gleichgewicht ist, zu einer Kette geschlossen. Wenn dann ein Potentialunterschied zwischen beiden besteht, muss sich ein Strom einstellen, welcher an der einen Elektrode, z. B. der von Palladium, Wasserstoff entwickelt, an der anderen welchen verbraucht. Dadurch wird einerseits der Druck des Wasserstoffs erhöht, andererseits vermindert; mittels dieses Druckunterschiedes können wir Arbeit leisten, und ist der Druck ausgeglichen, so wird der Strom neuen Wasserstoff übertragen. Wir hätten also wieder ein perpetuum mobile zweiter Art, und daher müssen beide Elektroden auf gleichem Potential sein.

Man kann den ganzen Beweisgang auch noch kürzer in die schon früher gebrauchte Form fassen: Sind beide Elektroden bezüglich des Wasserstoffs auf eine Art (nämlich betreffs der Ab- und Adsorption) im Gleichgewicht, so müssen sie auch auf jede andere Art (insbesondere bezüglich der galvanischen Übertragung des Wasserstoffs) im Gleichgewicht sein.

Die vorhandenen Messungen bestätigen diesen Schluss zum Teil gut, zum Teil nur in ziemlich grober Annäherung. So fand Beetz die elektromotorische Kraft von Zink in Zinksulfat gegen Platin in Chlor gleich 2.29 V, gegen Palladium in Chlor gleich 2.24 V, gegen Kohle in Chlor 2.17 bis 2.31 V, also sehr nahe dieselben Zahlen. Zink in Zinksulfat gegen Platin in Wasserstoff gab 0.88 V, gegen Palladium in Wasserstoff 0.76 V; gegen Platin in Schwefelwasserstoff wurde 1.01 V, gegen Palladium in demselben Gase 0.97 V, gegen Kohle 1.12 V gefunden, doch war im letzten Falle der Endwert noch nicht erreicht. Dagegen wurde

die elektromotorische Kraft des Sauerstoffs mit Palladium gegen Zink auf 1.41 V bestimmt, während Sauerstoff an Platin in älteren Versuchen gleich 1.94 V gefunden worden war. Letztere Zahl ist aber von Beetz selbst als wahrscheinlich zu hoch bezeichnet worden, wie die erste vermutlich zu niedrig ist. Beim Sauerstoff kommen die Schwierigkeiten wegen der geringen Konzentration der Lösung sehr zur Geltung, da hier nicht, wie beim Wasserstoff, der Umstand der grossen Absorptionsfähigkeit der Elektrode für das Gas ausgleichend wirkt.

Es wurde schon betont, dass die oben theoretisch bewiesene Einflusslosigkeit der Elektroden nur für ideale Elektroden gilt, d. h. für solche, deren Substanz unter den vorhandenen Umständen keine Ionen bildet. In Fällen, wo diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird man abweichende Werte, und zwar im allgemeinen zu kleine finden können. Ferner ist vorausgesetzt, dass die Elektrode mit dem Gas sich im Gleichgewicht befindet. Ist dies nicht der Fall, so treten gleichfalls Abweichungen ein, und zwar in dem Sinne, welchen die zur Herstellung des Gleichgewichts erforderliche Druckänderung bedingen würde.

**49. Einfluss des Elektrolyts.** Der Einfluss, welchen die Natur des Elektrolyts hat, lässt sich aus den in der Gaskette stattfindenden chemischen Vorgängen ableiten. Bei der Kette mit Sauerstoff und Wasserstoff bilden sich einerseits Wasserstoffionen, andererseits Hydroxylionen. Ist eine Säure zugegen, so ändert sich dabei nichts, denn Wasserstoffionen sind reichlich vorhanden, und die entstehenden Hydroxylionen bilden mit dem entstehenden Überschuss der Wasserstoffionen alsbald Wasser und verschwinden daher. Ist der Elektrolyt aber ein Neutralsalz, so bilden sich auf der Seite des Wasserstoffs Wasserstoffionen, d. h. die Flüssigkeit wird dort sauer, während beim Sauerstoff sich Hydroxylionen bilden, d. h. die Flüssigkeit wird dort basisch.

Dadurch entsteht beiderseits ein osmotischer Gegendruck, während bei den freien Säuren nur ein einseitiger, nämlich beim Wasserstoff, vorhanden war. In der That fand Peirce<sup>1)</sup> die elektromotorische Kraft der Sauerstoff-Wasserstoffkette mit Schwefelsäure 1.01 V, mit Kalium- und Natriumsulfat übereinstimmend 0.77 V, also um 0.24 V niedriger.

Nach diesen Betrachtungen ist zu erwarten, dass alkalische Lösungen annähernd dieselbe elektromotorische Kraft geben werden, wie freie Säuren, da bei ihnen auch nur ein einseitiger osmotischer Gegendruck, nämlich beim Sauerstoff, stattfindet, während die Hydroxylionen in dem Masse verschwinden, wie sie gebildet werden. Über diese Frage, sowie über

<sup>1)</sup> Wied. 8, 98. 1879.

die, ob verschiedene Säuren, wie die Theorie erwarten lässt, gleiche Werte für die Sauerstoff-Wasserstoffkette geben, liegen noch keine Versuche vor.

Mit „reinem“ Wasser konnte Peirce auf keine Weise bestimmte Werte an der Sauerstoff-Wasserstoffkette erlangen. Die Ursache liegt natürlich daran, dass es kein reines Wasser giebt. Je nachdem die vorhandenen und unvermeidlichen Verunreinigungen neutraler, alkalischer oder saurer Natur sind, werden sich verschiedene Produkte an den Elektroden bilden und zu verschiedenen elektromotorischen Kräften Anlass geben. Und zwar reicht hier der geringste Strom (durch Nebenschluss u. dergl.) aus, um diese Wirkungen hervorzubringen.

Wurde das Wasser mit Schwefelsäure angesäuert, so war die elektromotorische Kraft sehr konstant, und innerhalb 0.01 V unabhängig von der Konzentration der Säure bei Änderungen im Verhältnis von 1 zu 100 Teilen Schwefelsäure auf 1200 Wasser.

Gasketten aus Wasserstoff und Chlor verhalten sich insofern ganz anders, als hier das negative Chlorion, welches sich bildet, als solches bestehen bleibt. Wenn daher ein Chlorid als Elektrolyt dient, so ist von vornherein der osmotische Gegendruck der Chlorionen an der Chlor-Seite vorhanden, und die Bildung neuer Chlorionen ändert ihn nicht messbar. Auf der anderen Seite entstehen Wasserstoffionen; dient als Elektrolyt Salzsäure, so gilt dasselbe auch für diese Seite, ist ein Neutralsalz vorhanden, so liegt kein Gegendruck vor, und die elektromotorische Kraft muss grösser sein, als mit Salzsäure. Dies ist auch tatsächlich von Peirce beobachtet worden; er fand für Chlorkalium und -natrium übereinstimmend 1.53 V, für Salzsäure 1.50 V. Der Unterschied ist allerdings sehr klein; dies erklärt sich aber wohl daraus, dass schon durch die unmittelbare Wirkung des Chlors auf das Wasser im Licht Salzsäure entsteht, welche bei den Neutralsalzen den Wert stark herabdrücken muss. Der charakteristische Gegensatz gegen die Sauerstoff-Wasserstoffkette, bei welcher das Neutralsalz weit kleinere Zahlen giebt, als die Säure, ist indessen vorhanden.

50. **Reduktion durch Wasserstoff und Platin.** Lösungen von Salzen des Kupfers, Antimons, Silbers und ähnlicher Metalle werden durch gasförmigen Wasserstoff nicht reduziert. Senkt man aber ein platinirtes Platinblech in die mit Wasserstoff in Berührung stehende Lösung, so findet an diesem eine Ausscheidung des gelösten Metalls statt, und der Wasserstoff tritt an die Stelle desselben als Ion in Lösung, indem sich die entsprechende Säure bildet. Zink, Kadmium, Eisen und ähnliche „wasserzersetzende“ Metalle werden aus ihren Lösungen auf diese Weise nicht abgeschieden.

Man kann die Metalle, welche auf diese Weise reduziert werden, leicht ermitteln, wenn man auf die Stelle der Spannungsreihe achtet, welche der vom Platin gelöste Wasserstoff einnimmt. Zink in Zinksulfat giebt mit Platin und Wasserstoff 0.88, mit Palladium und Wasserstoff 0.76 V; der letztere Wert kommt wahrscheinlich der Wahrheit näher, als der erste. Wir werden also erwarten müssen, dass alle Metalle, welche in ihren Salzen gegen Zink in Zinksulfat eine grössere elektromotorische Kraft als 0.8 V in runder Zahl zeigen, durch Wasserstoff mit Hilfe von Platin reduziert werden, solche, die kleinere Werte haben, können nicht reduziert werden. Die Grenze liegt (S. 871) zwischen Blei mit 0.6 V und Kupfer mit 1.1 V; die Salze des ersteren bleiben intakt, die des letzteren werden reduziert, und ebenso die aller Metalle, welche in der Spannungsreihe noch weiter vom Zink entfernt sind, als das Kupfer.

Man schreibt, indem man auf eine wirkliche Erklärung verzichtet, diese Wirkungen der „katalytischen Kraft“ des Platins zu. In den vorausgegangenen Auseinandersetzungen finden wir die Mittel zum Verständnis dieser Erscheinungen. Damit die Reduktion erfolgt, muss der gasförmige Wasserstoff in Ionen übergehen, indem er den Metallionen die dazu erforderlichen Elektrizitätsmengen entzieht und sie in neutralem metallischem Zustande abscheidet. Gasförmiger Wasserstoff ebenso wie gelöster ist nun für sich zur Ionenbildung unfähig, wird es aber, wenn er in Platin oder Palladium gelöst, mit diesen Metallen legiert ist. Der Intensitätsfaktor der chemischen Energie des gasförmigen Wasserstoffs ist höher, als der derjenigen Metalle, deren Potentialunterschied gegen Zink grösser, als 0.76 ist, also des Kupfers, Silbers u. s. w. Deshalb kann der Wasserstoff, wenn ihm Gelegenheit geboten wird, in Ionen überzugehen, den erwähnten Metallen die erforderlichen Elektrizitätsmengen entziehen. Während aber dieser Übergang bei dem mit Platin legierten Wasserstoff ohne weiteres erfolgen kann, ist der gasförmige oder in Wasser gelöste Wasserstoff in dem S. 515 geschilderten Zustande, aus welchem er nicht unmittelbar, d. h. ohne zwischenliegende Steigung, in das niedrigere Intensitätsniveau übergehen kann.

Es ist dabei besonders hervorzuheben, dass nicht, wie meist angenommen wird, eine Steigerung der „Verwandtschaftskraft“, d. h. der chemischen Intensitätsgrösse des Wasserstoffs durch die Wirkung des Platins hervorgebracht wird. Eine solche Annahme würde alsbald zu einem perpetuum mobile zweiter Art führen. Vielmehr ist der im Platin gelöste Wasserstoff, wenn er sich mit dem gasförmigen ins Gleichgewicht gesetzt hat, sicherlich auf demselben Wert der chemischen Intensität,

da er sich eben sonst nicht im Gleichgewicht befinden könnte. Das Platin wirkt, um einen anschaulichen Vergleich zu brauchen, wie das Eis auf einem Abhange oder das Schmiermittel an einer Maschine: während ohne dieses trotz vorhandener bewegender Kräfte ein am Abhange stehender Schlitten oder das Rad auf der trockenen Welle sich nicht in Bewegung setzt, bewirken bei Anwesenheit desselben die gleichen Kräfte alsbald die Bewegung, und die Vorrichtung sucht einen Zustand niedrigerer Intensitätsgrösse auf.

51. Die Dissociation des Wassers. Einen sehr interessanten Schluss ermöglicht die Messung der elektromotorischen Kraft einer Gaskette, welche aus Wasserstoff mit Kalilösung gegen Wasserstoff mit einer Säure besteht. In einer solchen Kette wirkt der Wasserstoff im Kali als Anode; er tritt in die Lösungen über, indem er sich mit dem reichlich vorhandenen Hydroxyl zu Wasser verbindet, während an der anderen Seite Wasserstoffionen ihre Ladung verlieren und in Wasserstoffgas übergehen. Die Ursache dieser Bewegung liegt darin, dass in der ersten Lösung der osmotische Gegendruck der Wasserstoffionen ausserordentlich viel kleiner ist, als auf der anderen Seite, wo in der Säure reichliche Wasserstoffionen vorhanden sind.

Nennt man die (unbekannte) Konzentration der Wasserstoffionen im Kali  $b_u$ , die (bekannte) Konzentration der Wasserstoffionen in der Salzsäure  $b_a$ , so wird, indem die vom gasförmigen Wasserstoff herrührenden Glieder sich als beiderseits gleich herausheben, die elektromotorische Kraft durch folgende Formel dargestellt

$$\pi = 0.0002 T \log \frac{b_u}{b_a}.$$

Bestimmt man  $\pi$ , so kann man mittels des bekannten  $b_a$  die unbekannte Konzentration  $b_u$  berechnen, welche die Wasserstoffionen in der Kalilauge haben. Die Konzentration gestattet aber, wenn sie bekannt ist, die Dissociation des reinen Wassers zu berechnen.

Nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts müssen nämlich die Konzentrationen  $a$  und  $b$  zweier in gleicher Molekelzahl entstehender Dissociationsprodukte bei unveränderter Temperatur und unverändertem Volum in der Beziehung stehen, dass wenn die Konzentration des einen Bestandteils sich vermehrt, die des anderen in demselben Verhältnis sich vermindert, derart, dass das Produkt  $ab$  stets denselben Wert beibehält.

Nur ist in der Alkali- und der Säurelösung (die beide als normal angenommen sein sollen) zwar die Konzentration der Hydroxylionen

einerseits, der Wasserstoffionen andererseits bekannt, nicht aber die Konzentration der Wasserstoffionen in der Alkalilösung und der Hydroxylionen in der Säurelösung. Unterscheidet man die Konzentrationen in beiden Lösungen durch die Indices  $a$  und  $b$ , so dass  $a_a$  und  $b_a$  die Konzentrationen von Wasserstoff und Hydroxyl in der Säure,  $a_b$  und  $b_b$  die von Wasserstoff und Hydroxyl in der Basislösung bedeuten, so gilt die Beziehung

$$a_a b_a = a_b b_b$$

oder

$$\frac{a_a}{a_b} = \frac{b_b}{b_a}$$

Das Verhältnis  $\frac{b_b}{b_a}$ , d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der Wasserstoffionen in der sauren und der alkalischen Lösung, ergibt sich aber aus der elektromotorischen Kraft nach der obigen Formel. Ferner ist nach der Voraussetzung  $a_a = b_b$ , d. h. die Konzentration der Wasserstoffionen in der Säure ist gleich der Konzentration der Hydroxylionen in dem Alkali, und beide sind bekannt. Somit sind alle vier Grössen  $a_a$ ,  $a_b$ ,  $b_a$  und  $b_b$  bekannt.

Um hieraus die Dissociation des Wassers zu ermitteln, beachten wir, dass in reinem Wasser die Konzentration  $a$  und  $b$  von Wasserstoff und Hydroxyl einander gleich sind, da beim Zerfall gleich viele Ionen jeder Art entstehen. Somit ist  $a = b$  und  $ab = a^2 = b^2$ , und da  $ab = a_a b_a = a_b b_b$  ist, so folgt

$$a = b = \sqrt{a_a b_a} = \sqrt{a_b b_b}.$$

Messungen dieser elektromotorischen Kraft sind mir nicht bekannt. Aus den gelegentlichen Angaben über die Potentialunterschiede von Platinelektroden in Kali und Säuren ist zu schliessen, dass sie nicht unbedeutend höher als 0.5 V ist; nehmen wir sie zu 0.6, so würde  $a = 10^{-6}$  in runder Zahl sein; für  $\pi = 0.7$  würde  $a = 10^{-6}$  folgen. Um diese Werte herum würden also  $a$  und  $b$  liegen, und wir können schliessen, dass die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen in reinem Wasser etwa eine Million mal geringer ist, als in einer mässig verdünnten Kali- oder Salzsäurelösung.

Auf eine merkwürdige Eigenschaft dieser Kette soll noch hingewiesen werden. Ersetzt man den Wasserstoff durch Sauerstoff, so hat dieser an der Säureseite reichlich Gelegenheit, mit Wasserstoffionen Wasser zu bilden, während an der Seite des Alkalis das Hydroxyl unter Wasserbildung in Sauerstoff übergehen kann. Es ist somit an der Säure die Kathode, am Alkali die Anode, ganz wie im ersten Falle. Auch die



entsprechende Formel, welche die elektromotorische Kraft darstellt, hat die gleiche Gestalt und den gleichen Koeffizienten. Die Alkali-Säurekette mit Sauerstoff muss also, die Erreichung des Sättigungszustandes an den Elektroden vorausgesetzt, dieselbe elektromotorische Kraft geben, wie die analoge Wasserstoffkette.

Zur Ausführung der Versuche über diesen hinlänglich interessanten Gegenstand werden sich wahrscheinlich am besten Palladiumketten aus den früher mehrfach betonten Gründen eignen; auch wird es voraussichtlich sehr viel leichter sein, konstante Ergebnisse mit Wasserstoff als mit Sauerstoff zu erhalten.

52. Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Metallen. Die elektromotorische Stellung des Wasserstoffs ist, wie Nernst<sup>1)</sup> in einer gemeinsam mit Tamman veröffentlichten Arbeit zuerst dargelegt hat, von dem Druck abhängig, unter welchem er steht. Denn mit diesem Druck nimmt die Menge Wasserstoff zu, welche von einer Palladium- oder Platinelektrode aufgenommen wird, und damit wächst der elektrolytische Lösungsdruck desselben. Ohne die Frage zu entscheiden, ob die von der Elektrode absorbierte Menge dem Drucke proportional ist, kann man die Beziehung zwischen dem Drucke des Wasserstoffgases und der elektromotorischen Kraft einer unter diesem Druck mit Wasserstoff gesättigten Elektrode durch das vielfach benutzte Verfahren der virtuellen Energieänderungen ableiten. Denkt man sich zwei solche Elektroden, welche mit Wasserstoff von den Drucken  $p_1$  und  $p_2$  umgeben sind, so ist der Energiegewinn für den Übergang von einer Molekel (2 g) Wasserstoff von einem Druck zum anderen gleich  $RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ . Man kann diesen Vorgang auch auf elektrischem Wege bewerkstelligen; dabei beträgt die elektrische Energie  $2\epsilon_0 \pi$ , wo  $\pi$  der Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden ist, und der Faktor 2 daher rührt, dass eine Molekel Wasserstoff zwei einwertige Ionen giebt. Beide Energiemengen müssen einander gleich sein, und wir haben daher

$$\pi = \frac{RT}{2\epsilon_0} \ln \frac{p_1}{p_2} = 0.0001 \text{ Tlog } \frac{p_1}{p_2}.$$

Durch geeignete Wahl des Druckes kann man also dem Wasserstoff, theoretisch gesprochen, jede beliebige Stelle in der Spannungsreihe geben, so dass einerseits jedes Metall aus Säuren Wasserstoff entwickeln wird, wenn man nur den Druck des Wasserstoffs klein genug macht, andererseits jedes Metall aus seinen Salzen durch Wasserstoff fällbar ist, wenn man den Druck des Wasserstoffs entsprechend steigert.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 9, 1. 1892.

Was den ersten Fall anlangt, so bedarf man nicht der Luftpumpe, um die Druckverminderung hervorzubringen; denn da nur der Partialdruck des Wasserstoffs in Frage kommt, so kann man die Druckverminderung ebensogut durch Verdünnen des Wasserstoffs mittels eines indifferenten Gases erreichen. Wenn man also durch ein Gemenge von Kupferpulver und verdünnter Schwefelsäure, am besten unter Zufügung von Platinpulver, um die Entwicklung des Wasserstoffs zu erleichtern, Stickstoff oder Kohlensäure leitet, so müssen diese Gase Wasserstoff mitführen. Statt dieser Gase kann man ebensogut Wasserdampf anwenden; bringt man (z. B. mittels einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe) das Gemenge bei Zimmertemperatur zum Sieden, so müsste sich der entwickelte Wasserstoff nachweisen lassen. Versuche über diesen Gegenstand sind meines Wissens bisher nicht angestellt worden; nach den weiter unten gegebenen Zahlen würden sie nicht geringe Schwierigkeiten machen. Umgekehrt ist bei dem Versuch, Metalle, die sich unter gewöhnlichem Druck in Säuren lösen, durch zusammengepressten Wasserstoff aus ihren Salzen zu reduzieren, gleichfalls die Hilfe des Platins oder Palladiums in Anspruch zu nehmen, da sonst die S. 515 geschilderten „passiven“ Widerstände sich geltend machen. Nach dem Ausweis der Tabelle auf S. 871 müsste Kupfer ganz leicht durch Wasserstoff von Atmosphärendruck reduzierbar sein; man erhält indessen auch bei langdauernder Berührung unmittelbar keine Reduktion, sofort aber eine, wenn man Platin oder Palladium zu Hilfe nimmt.

Die Drucke, bei welchen Wasserstoff mit den verschiedenen Metallen im Gleichgewicht steht, ergeben sich aus der Formel auf S. 903, wenn man für  $\pi$  den Potentialunterschied einsetzt, welcher zwischen einer mit Wasserstoff von Atmosphärendruck im Gleichgewicht befindlichen Palladiumelektrode und den fraglichen Metallen in den Lösungen ihrer Salze besteht. Da der Potentialunterschied der Wasserstoff-Palladiumplatte gegen normale Säure  $+0.23$  V beträgt, so erhält man folgende Tabelle, wenn  $T = 290$ , gleich  $17^\circ$  C. gesetzt wird:

|             | $\pi$     | P                     |                       |
|-------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| Magnesium   | 1.45 Volt |                       | $10^{26}$ Atmosphären |
| Zink        | 0.74 „    | $3.2 \times 10^{25}$  | „                     |
| Aluminium   | 0.45 „    | $3.3 \times 10^{15}$  | „                     |
| Kadmium     | 0.42 „    | $3.2 \times 10^{14}$  | „                     |
| Eisen       | 0.29 „    | $10^{10}$             | „                     |
| Blei        | -0.13 „   | $3.1 \times 10^4$     | „                     |
| Kupfer      | -0.37 „   | $1.8 \times 10^{-13}$ | „                     |
| Quecksilber | -0.76 „   | $6.4 \times 10^{-27}$ | „                     |
| Silber      | -0.78 „   | $1.3 \times 10^{-27}$ | „                     |

Wie man sieht, handelt es sich um Drucke von fast überall hoffnungsloser Grösse oder Kleinheit. Die Zahlen gelten, wie erwähnt, für normale Lösungen der betreffenden Metallsalze; man kann die erforderlichen Drucke des Wasserstoffs daher etwas dem gewöhnlichen Druck annähern, wenn man bei den Metallen der ersten Hälfte möglichst konzentrierte Lösungen, bei denen der zweiten Hälfte dagegen möglichst verdünnte in Bezug auf die Metallionen, d. h. reine Säurelösungen in Anwendung bringt.

Der Druck, unter welchem das Metall eben reduziert wird, ist natürlich identisch mit dem grössten Drucke des Wasserstoffs, welchen das Metall bei der Einwirkung auf die betreffende Lösung entwickeln könnte. In ihrer erwähnten Arbeit haben Tammann und Nernst letzteren Druck experimentell zu bestimmen versucht. Nach den oben gegebenen Zahlen ist dies ein mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln nicht ausführbares Unternehmen. Zwar wurden scheinbare Maximaldrucke beobachtet, sie standen aber ausser allem Verhältnis mit den zu erwartenden Zahlen, indem sie z. B. bei verschiedenen Gemengen von Zink mit Zinksulfat bis auf 25 Atmosphären heruntergingen. Es kann sich, gemäss den oben gegebenen Zahlen, hierbei unmöglich um Gleichgewichtszustände handeln. Auch war diesen Forschern die Notwendigkeit, zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes sich der Vermittlung eines katalytischen Stoffes, wie Platin u. dgl., zu bedienen, noch nicht bekannt<sup>1)</sup>, so dass das, was sie beobachtet haben, jedenfalls nicht Gleichgewichtszustände in dem von der Theorie vorausgesetzten Sinne gewesen sind.

**53. Molekulare Dimensionen.** Für die elektromotorische Wirkung eines Metalles kommt seine Oberfläche allein in Betracht, und man kann sich fragen, wie wenig ponderabler Substanz für eine gegebene Fläche genügt, um ihr den elektromotorischen Charakter des betreffenden Metalles zu geben. Diese Frage ist von A. Oberbeck<sup>2)</sup> in der Art beantwortet worden, dass er Platinplatten mit den betreffenden Metallen auf elektrolytischem Wege bedeckte und die Menge bestimmte, welche erforderlich war, um die Platinplatte wie eine massive Platte des Metalls wirken zu lassen.

Die Versuche wurden dadurch erschwert, dass die Metallschichten sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs freiwillig in der elektrolytischen Flüssigkeit auflösten, so dass ihre Dicke mit der Zeit veränderlich

<sup>1)</sup> Sie haben in einem Falle, beim Nickel, platinirtes Metall angewendet und auch ein sehr viel schnelleres Aufhören der Druckzunahme beobachtet, doch findet sich keine Andeutung über die prinzipielle Wichtigkeit dieser Anordnung.

<sup>2)</sup> Wied. 81, 336. 1887.

war. Doch erwies sich diese Veränderung als nahe der Zeit proportional, so dass sie in Rechnung gebracht werden konnte. Als geeignete Metalle konnten Zink, Kadmium und Kupfer benutzt werden. Dieselben wurden elektrolytisch auf einer Platinplatte niedergeschlagen; in derselben Flüssigkeit stand eine zweite Platinplatte, und die Potentialdifferenz zwischen beiden wurde gemessen. Es zeigte sich dann infolge der freiwilligen Auflösung die Erscheinung, dass zuerst längere Zeit der Potentialunterschied konstant blieb, um dann schnell abzusinken; je mehr Metall auf der Platte niedergeschlagen war, um so später trat natürlich dieses Absinken ein. Durch passende Wahl der Stromstärke und Zeitdauer für die Erzeugung des Niederschlages konnte ein Zustand erreicht werden, in welchem ganz kurze Zeit die normale Potentialdifferenz bestand, um darauf abzusinken; nach vorgängiger Bestimmung der Auflösungszeit ergab sich dann noch die für die Dauer der Konstanz in Abzug zu bringende Metallmenge, deren Gesamtbetrag nach dem Faradayschen Gesetz aus der Strommessung bestimmt worden war.

Nimmt man an, dass die Metalle ihr spezifisches Gewicht auch in dem Zustande des dünnen Niederschlages beibehalten, so lässt sich aus der absoluten Menge und der Fläche die Dicke der Metallschicht berechnen, welche noch eben die elektrische Eigenschaften besitzt, wie massives Metall. Die Zahlen betragen für

|         |             |                      |
|---------|-------------|----------------------|
| Zink    | 2.3 bis 2.7 | $\times 10^{-7}$ cm, |
| Kadmium | 1.6 „ 1.9   | „ „                  |
| Kupfer  | 0.7         | $\times$ „ „ .       |

Die Werte sind etwa zehnmal grösser, als die sonst erhaltenen „molekularen Dimensionen“. Doch ist zu berücksichtigen, dass sie eine obere Grenze darstellen. Denn sie sind unter der Voraussetzung berechnet, dass die Schicht vollkommen gleichförmig auf dem Platin liegt. Nun ist diese Voraussetzung schwerlich erfüllt; wenn aber die Schicht ungleich ist, so wird voraussichtlich der Abfall der elektromotorischen Kraft eintreten, sowie an der dünnsten Stelle eine einigermaßen in Betracht kommende Fläche des Platins frei geworden ist.

Die Abnahme der Zahlen von Zink zu Kupfer ist gleichfalls bemerkenswert; die Metalle ordnen sich in die Reihe ihrer Potentialunterschiede gegen Platin.

54. **Legierungen.** Wenn Quecksilber mit Zink oder anderen Metallen versetzt wird, so hat die entstehende Legierung eine elektromotorische Kraft, welche der des aufgelösten Metalles nahe kommt, falls dieses zu denen gehört, welche Quecksilber aus seinen Lösungen fällen. Es genügen schon sehr geringe Mengen des fremden Metalls, um diese

Wirkung hervorzubringen<sup>1)</sup>. Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft vom Gehalt unterliegt bestimmten Gesetzen, welche schon früher (S. 859) dargelegt worden sind.

In scharfem Gegensatz hierzu steht das Verhalten anderer Legierungen, wie z. B. Kupfer und Zink im Messing. Die elektromotorische Stellung des Messings ist nicht die des Zinks, sondern die des Kupfers. Während also bei den Amalgamen das Metall mit der grösseren Tendenz zur Ionenbildung die elektromotorische Kraft bestimmt, ist es bei dieser festen Legierung umgekehrt.

Eine Aufklärung über diese Verhältnisse erlangen wir, wenn wir die Vorgänge bei der Berührung eines Metallgemenges mit einem Elektrolyt genauerer Betrachtung unterziehen. Die erste Wirkung ist unter allen Umständen die, dass das löslichere Metall, in unseren Beispielen Zink, in Lösung zu gehen beginnt. Ist die Legierung flüssig, so wird der Verlust an Zink, welcher hierdurch an der Oberfläche entsteht, alsbald durch Diffusion aus dem Inneren gedeckt, und es stellt sich nach kurzer Zeit ein Zustand her, welcher dem des reinen Zinks in einem Elektrolyt ganz ähnlich ist; der einzige Unterschied besteht darin, dass durch den veränderten Zustand des Zinks als in Quecksilber gelöstes Metall sein elektrolytischer Lösungsdruck etwas verschieden von dem des reinen Metalls ist. Dies entspricht der ersterwähnten Beobachtung, dass Amalgame angenähert die elektromotorische Kraft des reinen Metalls haben.

Handelt es sich aber um eine starre Legierung, die, wie Messing, aus einem gleichförmigen Gemenge beider Metalle besteht, so wird wieder das löslichere Metall zunächst in Lösung gehen. Ein Ersatz kann aus dem Inneren nicht beschafft werden, weil in dem starren Metall keine messbare Diffusion möglich ist, und es wird, insbesondere unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, nach kurzer Frist die Oberfläche von dem löslicheren Metall entblösst sein. Beim Messing kann man das deutlich beobachten; es wird, einige Zeit in verdünnter Säure liegend, rot von der Kupferschicht, die sich auf seiner Oberfläche bildet. Ebenso gehört hierher das „Weissieden“ von stark kupferhaltigen Silberlegierungen in schwach sauren Bädern. Aus den S. 906 mitgetheilten Versuchen von Oberbeck geht hervor, wie gering die Schicht eines Metalls sein kann, welche die elektromotorische Kraft des darunterliegenden anderen Metalles aufhebt. Das Ergebnis der Wechselwirkung ist demnach schliesslich, dass das Metallstück mit dem weniger löslichen

---

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Lindeck, Wied. 35, 311. 1888.

Metall allein umkleidet ist, und daher, wie beobachtet, die elektromotorische Stellung des letzteren aufweist.

Eine solche Wirkung ist im übrigen zwar möglich, aber nicht notwendig. Es kann geschehen, dass die Oberfläche der Legierung sich in solcher Weise löst, dass ein Schwamm des schwerer löslichen Metalls zurückbleibt, welcher nicht als zusammenhängende Decke die unteren Anteile schützt, sondern beständig Teile des leichter löslichen Metalls mit dem Elektrolyt in Berührung lässt. Eine solche Legierung wird sich wie ein Amalgam verhalten und das Potential des löslicheren Metalls zeigen. Derartige Fälle werden namentlich eintreten, wenn das löslichere Metall in relativ grosser Menge vorhanden ist. Dass schon sehr kleine Stückchen Zink an der Oberfläche einer Kupferplatte genügen, um dem Ganzen allmählich nahezu das Potential einer Zinkplatte (durch Polarisation) zu erteilen, hat Laurie<sup>1)</sup> gezeigt.

Manche Amalgame sind gleichfalls fest und zeigen dennoch nicht die Stellung des Quecksilbers, sondern die des anderen Metalles. Dies rührt daher, dass in dem Augenblicke, wo etwas von dem anderen Metall in Lösung gegangen ist, an der Oberfläche des festen Amalgams nicht mehr die zur Bildung der Krystalle erforderliche Zusammensetzung nach festen Atomverhältnissen vorhanden ist. Die Substanz muss sich daher verflüssigen, und die früheren Betrachtungen treten wieder ein. Bei Temperaturen, welche unter dem Schmelzpunkt des Quecksilbers und der konzentriertesten der in Betracht kommenden Legierungen liegen, werden sich die Amalgame wie andere feste Legierungen verhalten.

Ferner ist es möglich und kommt häufig vor, dass in der festen Legierung nicht die beiden Metalle einfach miteinander gemischt sind, sondern dass die Legierung aus einer festen krystallinischen Verbindung beider Metalle in bestimmten Verhältnissen besteht, welcher im allgemeinen eines der beiden Metalle im Überschuss beigemischt sein wird.

Alsdann wird der elektromotorische Lösungsdruck der Metalle in dieser Verbindung von dem des freien Metalls verschieden sein, und es werden demgemäss abweichende elektromotorische Wirkungen beobachtet werden, die in dem Sinne zu erwarten sind, dass der Lösungsdruck des löslicheren Metalls kleiner geworden ist.

Über die Frage der elektromotorischen Kraft von Legierungen sind eingehende Untersuchungen von Laurie<sup>2)</sup> angestellt worden, aus denen sich Beispiele für die hier erörterten Verhältnisse entnehmen lassen.

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 33, 94. 1892.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1888, 104; — ib. 1889, 677. — Phil. Mag. 33, 94. 1892.

Der Genannte deutet indessen seine Beobachtungen ausschliesslich in dem Sinne des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins bestimmter Verbindungen, ohne auf die anderen in Betracht kommenden Umstände ausreichende Rücksicht zu nehmen.

---

## **Achtes Kapitel. Einzelne Potentialunterschiede.**

### **1. Der Sitz der elektromotorischen Kraft in der Voltaschen Kette.**

Seit den ersten Anfängen der Elektrochemie ist die Frage erwogen worden, an welcher der drei Berührungsstellen der einfachen Kette, welche aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit zusammengesetzt ist, sich der Potentialunterschied entwickelt, den man beobachtet, wenn man die beiden Metalle mit einem Elektrometer oder Galvanometer verbindet. Es ist schon erwähnt worden, dass Volta anfangs geneigt war, ihn an der Berührungsstelle der Metalle mit der Flüssigkeit zu suchen. Später hat er indessen in die Berührung der verschiedenartigen Metalle die Quelle der Elektrizität verlegt und den Flüssigkeiten wesentlich nur die Rolle indifferenten Leiter zwischen den verschiedenen Metallen zugeschrieben. Die Ursache dieser Entscheidung lag für ihn in den Potentialunterschieden, welche er mittels des von ihm erfundenen Kondensators beobachtete, und für welche er, da er Flüssigkeiten (Elektrolyte) ausgeschlossen hatte oder zu haben glaubte, nur die Berührung der Metalle in Anspruch nehmen konnte.

Es giebt kaum eine wissenschaftliche Frage, über welche mehr und erfolgloser gestritten worden wäre, als über die von der Elektrizitätserregung bei der Berührung der Metalle<sup>1)</sup>.

Die zum Beweise dieser Erregung angegebenen Versuche kommen darauf hinaus, dass zwei voneinander durch Luft oder einen anderen Isolator getrennte Metalle, die einen Kondensator bilden, sich elektrisch geladen zeigen, wenn man die Belegungen des Kondensators voneinander trennt. Alle diese Versuche sind dem Einwande ausgesetzt, dass, da es keinen absoluten Isolator giebt, die isolierende Zwischenschicht als Elektrolyt gewirkt hat, so dass das, was man beobachtet, nicht der gesuchte

---

<sup>1)</sup> Die Frage nach dem Sitz der elektromotorischen Kraft ist 1885 von O. Lodge (Phil. Mag. (5) 19, 153. 1885) in sehr anregender Weise erörtert worden. Wenn ich auch nicht mit allen Darlegungen dieser Schrift einverstanden bin, so möchte ich doch nicht versäumen, auf sie, als auf eine Quelle namentlich der englischen Litteratur dieser Frage hinzuweisen, welche daneben den Vorzug origineller Darstellung und energischer Betonung der wesentlichen Punkte besitzt.

Potentialunterschied zwischen den Metallen allein, sondern die gewöhnliche Summe sämtlicher Potentialunterschiede in einer Voltaschen Kette ist, welche sich an jeder Stelle zeigen muss, wo man die Kette unterbricht.

Diese Auffassung wird zunächst dadurch unterstützt, dass die Reihenfolge und Grösse der elektromotorischen Kräfte, welche man der Berührung der Metalle zuschreibt, übereinstimmt mit der der Potentialunterschiede, welche man bei der Anordnung ebenderselben Metalle mit Wasser zu gewöhnlichen Ketten beobachtet. Besonders deutlich werden diese Verhältnisse durch einen von W. Thomson angegebenen Versuch, welcher ursprünglich zum Nachweis der Voltaschen Auffassung dienen sollte. Wird ein Ring aus zwei Hälften von Kupfer- und Zinkblech in

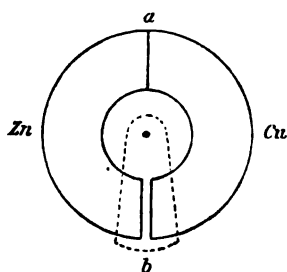


Fig. 57.

der in Fig. 57 dargestellten Weise hergerichtet, so dass er bei a verlötet, bei b offen ist, und lässt man über den horizontal gestellten Ring einen leicht beweglichen Metallzeiger von der durch den punktierten Umriss angedeuteten Form schweben, so schlägt der Zeiger, wenn er positiv geladen wird, zum Kupfer, wenn negativ, zum Zink aus. Wurden aber die beiden Teile des Ringes bei a nicht verlötet, sondern durch einen Tropfen

Wasser verbunden, so erfolgte kein Ausschlag<sup>1)</sup>.

Der Versuch kann im Sinne Voltas so aufgefasst werden, dass zwei Metalle bei Berührung mit derselben Flüssigkeit auf gleiches Potential gelangen, und Thomson hat diesen Schluss damals ausdrücklich zu dem seinen gemacht. Dies ist aber nicht die einzige Deutung, welche man ihm geben kann. Denn um die Grösse des an der Stelle b vorhandenen Potentialunterschiedes messen zu können, hat Thomson den Ring bei a getrennt und eine messbare elektromotorische Kraft dazwischen geschaltet; er fand, dass je nach dem Zustande der Metalle 0.6 bis 1.0 eines Daniellschen Elementes erforderlich waren, damit der Zeiger beim Elektrisieren weder in einem, noch dem anderen Sinne einen Ausschlag gab. Man kann offenbar die oben erwähnte Beobachtung auch so auffassen, dass durch den Wassertropfen bei a gerade der Potentialunterschied

<sup>1)</sup> Ich finde diese Angabe bei O. Lodge (Phil. Mag. (5) 19, 160. 1885). In der dort citierten Abhandlung von W. Thomson (Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester, Jan. 1862), die mir in der deutschen Ausgabe (Ges. Abhandlungen, S. 308) vorliegt, ist diese Mitteilung zwar nicht ausdrücklich, wohl aber dem Sinne nach enthalten.



von 0.6 bis 1 D zwischen beiden Metallen entstand, welcher erforderlich war, um die Wirkung der beiden Metalle bei b auf den Zeiger aufzuheben und das Potential der mit ihnen in Berührung stehenden Luft auszugleichen. Nimmt man daher von vornherein an, dass zwischen den Metallen und der Luft kein Potentialunterschied besteht, so muss man auch schliessen, dass zwei durch Wasser verbundene Metalle sich auf gleichem Potential befinden; giebt man letzteres nicht zu, so fällt auch die erste Annahme.

Nun liegt gegenwärtig reichliches Beweismaterial vor, welches die erste Alternative unbedingt verwerfen und somit nur die zweite annehmen lässt. Zunächst lässt sich erweisen, dass der Potentialunterschied bei b von der Natur des Gases abhängt, in welchem sich die Metalle befinden. J. Brown<sup>1)</sup> zeigte, indem er den Versuch von W. Thomson mit einem Apparat wiederholte, welcher den Wechsel des Gases gestattet, dass, während Kupfer gegen Eisen in Luft negativ, in Schwefelwasserstoff sich das Zeichen umkehrt. Genau so verhalten sich aber beide Metalle, wenn man sie einerseits in lufthaltiges, andererseits in schwefelwasserstoffhaltiges Wasser senkt. Zwar wurde gegen die Beweiskraft dieses Versuches eingewendet, dass das Kupfer sich mit Schwefelkupfer überziehe, und daher ein neues Kontaktpotential Kupfer-Schwefelkupfer dazu käme. Dieser Einwand wird dadurch hinfällig, dass der Ausschlag bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff allmählich kleiner wird und verschwindet, wenn ein starker Überzug von Kupfersulfid entstanden ist, während er konstant bleiben müsste, wenn der Einwand richtig wäre.

Noch auffälliger hat S. Arrhenius<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass die Luft als Elektrolyt wirken kann. Bringt man in eine auf 0.1 bis 2 cm Druck ausgepumpte Röhre einen Zink- und einen Platindraht und macht die Luft durch Kathodenstrahlen leitend, so erhält man zwischen den Metallen einen Strom, welcher dieselbe Richtung hat, als wenn die Metalle in Wasser getaucht wären; seine elektromotorische Kraft betrug im Mittel 0.86 Volt.

Auf diese Weise zeigt sich zunächst, dass auch im Falle des Luftkondensators die isolierende Zwischenschicht wesentlich an dem Zeichen und Wert des scheinbaren Potentialunterschiedes zwischen zwei Metallen Anteil nimmt. Damit ist aber notwendig das Bestehen von Potentialunterschieden zwischen den Metallen und der Zwischenschicht gegeben.

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 6, 142. 1878; ib. 7, 108. 1879; ib. 11, 212. 1881.

<sup>2)</sup> Wied. 33, 638. 1888.

Hiermit steht eine andere Reihe von Thatsachen in Übereinstimmung. Bildet man beispielsweise eine Kette aus Silber, Chlorkalium, Jodkalium, Silber, so erhält man einen Potentialunterschied von etwa 0.4 Volt. Dieser kann nicht von der Berührung der Metalle herrühren, weil das Metall beiderseits das gleiche ist. Von der Berührung der Salzlösungen kann er auch nicht herrühren, denn ersetzt man in der Kette das Silber durch Zink, Zinn, Eisen etc., so verschwindet der Potentialunterschied <sup>1)</sup>. Er muss also von der Berührung des Silbers mit den beiden Elektrolyten herrühren. Beträgt aber der Unterschied der Potentialdifferenzen zwischen Silber und den beiden Elektrolyten 0.4 Volt, so kann er nicht für beide Null sein.

Dieser Nachweis lässt sich dahin verallgemeinern, dass die Existenz von elektromotorischen Kräften an Ketten, die aus einem Metall und zwei Elektrolyten gebildet sind, allgemein die Existenz von Potentialunterschieden an der Berührungsstelle zwischen Metall und Elektrolyt beweist. Sind nun aber bei dem S. 910 erwähnten Versuch mit dem Wassertropfen solche Unterschiede bei a (Fig. 57) vorhanden, so müssen sie auch bei b vorhanden sein; die Thatsache, dass der Zeiger trotzdem in Ruhe bleibt, beweist, dass diese Unterschiede nicht nach aussen wirken können, d. h. dass zwischen beiden Metallen und der sie umgebenden Luft gleiche Potentialunterschiede bestehen, wie zwischen den Metallen und dem Wasser, mit welchem sie bei a in Berührung sind.

**2. Das Gesetz der Spannungsreihe.** Die Potentialunterschiede, welche verschiedene Metalle in der Luft gegen einander zeigen, sind einem Gesetz unterworfen, welches Volta ausgesprochen hat <sup>2)</sup>, und welches nach ihm das Voltasche Spannungsgesetz heisst. Er äussert sich über diese Beziehung folgendermassen.

„Selbst durch Übereinanderschichtung von drei verschiedenartigen Metallen und mehreren lässt sich, ohne feuchten Leiter, keine Verstärkung der Elektrizität bewirken, weil die Kraft, womit die Leiter erster Klasse sie bei ihrer gegenseitigen Berührung aus dem einen in den anderen treiben, in bestimmten Verhältnissen steht. Das heisst: gesetzt das Silber treibe das elektrische Fluidum dem Kupfer mit einer Kraft = 1, das Kupfer dem Eisen mit einer Kraft = 2, das Eisen dem Zinn mit einer Kraft = 3, und dieses dem Blei mit einer Kraft = 1, endlich das Blei dem Zink mit einer Kraft = 5 zu, so treibt Silber dem Zink, wenn es dieses unmittelbar berührt, die Elektrizität mit einer

<sup>1)</sup> Von dem Nachweis des gleichen Schlusses mittels der S. 880 gegebenen Formel sehe ich hier absichtlich ab.

<sup>2)</sup> Gilb. 10, 443. 1802.

Kraft = 12, Kupfer dem Zinn mit einer Kraft = 5 und Eisen dem Zink mit einer Kraft = 9 zu, u. s. w. So ist immer die Kraft oder der Impuls, mit dem zwei Metalle auf das elektrische Fluidum wirken, der Summe der Kräfte der in der Reihe zwischen ihnen liegenden Metalle gleich. In einem bloss aus Metallen bestehenden Apparat ist es daher gleichgültig, ob die zwischen der obersten und der untersten liegenden Metallplatten da sind oder nicht; und wie man dieselben auch ordnen möge, immer ist die elektrische Kraft völlig dieselbe, welche entsteht, wenn beide Enden sich unmittelbar berühren.

„Dieses artige Verhältnis, diese regelmässige Gradation in den elektrischen Kräften der Metalle und überhaupt der Leiter erster Klasse, das ich gleich am Anfange meiner hierhergehörigen Untersuchungen aufgefunden und in verschiedenen Abhandlungen umständlicher entwickelt habe, benimmt uns die Möglichkeit, einen verstärkten Apparat bloss aus Metallen zu erbauen, welcher gewiss unendlich viel bequemer und dauerhafter sein würde. Allein deshalb darf man die Erfindung eines anderen Elektromotors, der ganz aus festen Körpern bestände, nicht für unmöglich erklären. Hierzu würde die Auffindung eines festen Leiters ohne alle Erregungskraft (oder der sie in einer ganz anderen Beziehung besässe), den man statt der feuchten Leiter zwischen die Metalle bringen könnte, erforderlich sein; eine Entdeckung, die mir zwar sehr schwierig, aber doch nicht ganz unmöglich scheint.

„Zum Glück findet zwischen den Metallen oder Leitern erster Klasse und den feuchten Leitern oder denen zweiter Klasse kein solches regelmässiges Verhältnis und keine solche bestimmte Gradation statt (sie würde sie zu einer Klasse reduzieren), sonst könnte selbst das Zwischenlegen feuchter Leiter keine verstärkte Wirkung vermitteln. Zwar äussert sich in der Berührung eines Metalls mit einem festen Leiter eine kleine elektrische Wirkung; allein sie ist weit geringer, als die zwischen zwei sehr verschiedenartigen Metallen, und ist ausser allem Verhältnis mit der, welche die Metalle gegenseitig äussern. Wenn z. B. das Silber das elektrische Fluidum in das Zink mit einer Kraft = 12 und das Zink in das Wasser es mit einer Kraft = 1 treibt, so würde, wenn hier das nämliche Verhältnis, wie unter den Metallen stattfände, das Silber die Elektrizität mit einer Kraft = 13 dem Wasser zutreiben, allein das geschieht nur mit einer Kraft, die ebenfalls = 1 ist. Zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse findet daher nicht eine solche Übereinstimmung statt, wie sie den Metallen eigen ist.“

Diese Darlegungen Voltas, welche sich wesentlich auf seine Versuche mit dem Kondensator stützen, sind sehr bemerkenswert als ein

Beispiel, wie richtig beobachtete Thatsachen zu falschen Theorien und falsche Theorien gelegentlich auch zu grossen Entdeckungen führen können. Es kann natürlich Volta kein besonderer Vorwurf daraus gemacht werden, dass er die kritische Zergliederung seiner Beobachtungen nicht bis zu der Frage nach der möglichen Mitwirkung der Luft getrieben hat, denn zur Zeit seiner Entdeckung war es von der grössten Wichtigkeit, überhaupt erst ein Schema zur Darstellung und Beurteilung der Verhältnisse zu erlangen, und dieser Aufgabe wurde die Voltasche Theorie glänzend gerecht. Der Vorwurf trifft nur seine späteren Anhänger, welche angesichts des viel mannigfaltigeren und entscheidenderen Beobachtungsmaterials sich nicht zu einer Änderung der überkommenen Anschauungen entschliessen mochten.

3. Zur Theorie des Voltaschen Gesetzes. Um das Voltasche Gesetz in eine Formel zu fassen, nennen wir den Potentialunterschied zwischen zwei Metallen  $a$  und  $b$   $f(a, b)$ ; das Gesetz lautet demnach

$$f(a, b) + f(b, c) + \dots + f(m, n) = f(a, n).$$

Damit diese Beziehung erfüllt ist, müssen entweder alle Werte  $f(a, b) \dots$  gleich Null sein, oder es muss jeder der Unterschied zweier Grössen sein, von denen die eine nur von dem einen, die andere nur von dem anderen Metall abhängig ist. Nennt man diese Grösse für die Metalle  $a, b, c \dots$  folgeweise  $\alpha, \beta, \gamma \dots$ , so muss nach der zweiten Alternative

$$f(a, b) = \alpha - \beta, f(b, c) = \beta - \gamma \text{ etc.}$$

sein, woraus sich unmittelbar  $f(a, b) + f(b, c) = \alpha - \beta + \beta - \gamma = \alpha - \gamma = f(a, c)$  ergibt, wie das Voltasche Gesetz verlangt.

Die Grössen  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  sind elektrische Potentiale, und das Ergebnis dieser Betrachtung ist, dass jedem Metall, wenn es in Berührung mit einem willkürlichen Normalkörper gewesen ist, ein ganz bestimmtes Potential zukommt, welches sich nicht ändert, wenn man es mit einem anderen Metalle berührt, vorausgesetzt, dass auch dieses mit demselben Normalkörper in Berührung gewesen ist. Dieser Normalkörper kann ganz beliebig gewählt werden, nur muss er ein Leiter erster Klasse sein.

Es wurde schon erwähnt, dass das Voltasche Gesetz auch erfüllt bleibt, wenn alle Potentialunterschiede gegen den Normalkörper, die Grössen  $\alpha, \beta, \gamma$  u. s. w. sämtlich identisch gleich Null sind. Es soll schon hier betont werden, dass man die Thatsachen bezüglich der elektromotorischen Kräfte Voltascher Ketten ohne Widerspruch vollständig darstellen kann, wenn man diese Annahme macht. Im Gegensatz dazu sind äusserst gezwungene Nebenhypothesen erforderlich, wenn man mit Volta den Sitz der Potentialdifferenz wesentlich an der Berührungsstelle

der Metalle sucht. Im Interesse der wissenschaftlichen Ökonomie liegt es daher, sich an die erste, einfache Annahme zu halten.

Das Voltasche Gesetz ist bei Leitern erster Klasse eine Folge der Energieprinzipien. Denn denken wir uns mit Volta, es sei möglich, aus Leitern erster Klasse eine wirksame Säule zu bauen, was nur unter Verletzung des Voltaschen Gesetzes möglich wäre, so würde bei einer Verbindung der Endplatten dieser Säule durch einen Leitungsdraht in diesem ein dauernder Strom auftreten, der in irgend einer Weise in andere Energie (mechanische oder chemische Arbeit, Wärme u. dgl.) umgewandelt werden könnte. Diese Energie müsste entweder (da nach der Voraussetzung, dass die Säule aus Leitern erster Klasse besteht, in dieser keine dauernde Veränderung eintreten kann) aus nichts entstehen, was dem ersten Hauptsatz widerspricht, oder sie müsste aus den vorhandenen, im Gleichgewicht befindlichen Energien, z. B. aus der Wärme der Umgebung (von gleichförmiger Temperatur) entnommen werden, was im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz ist. Somit kann keine Anordnung aus Leitern erster Klasse, die durch den Strom keine Änderung ihrer Beschaffenheit erfahren, zu einem Strome Anlass geben, und wenn zwischen ihnen Potentialdifferenzen bestehen, so müssen diese notwendig dem Voltaschen Gesetz folgen.

Dem Voltaschen Gesetz der Spannungsreihe folgen wenigstens annähernd sämtliche elektromotorischen Kräfte, welche man zwischen Metallen und Elektrolyten beobachtet. Zuerst ist dieses von Poggendorff<sup>1)</sup> für den Fall gezeigt worden, dass verschiedene Metalle A, B, C . . . in dieselbe Flüssigkeit tauchen; dann ist der Potentialunterschied zwischen A und C gleich der Summe der Potentialunterschiede zwischen A—B und B—C. Wir begreifen gegenwärtig die Notwendigkeit dieses Gesetzes ohne weiteres; jedes der Metalle wird durch die Berührung mit der Flüssigkeit auf ein bestimmtes Potential gebracht (indem das der Flüssigkeit als Anfangspunkt der Zählung angesehen und gleich Null gesetzt werden kann), und es ist für die Messung des Höhenunterschiedes zwischen A und C gleichgültig, ob man ihn unmittelbar misst, oder ob man von A zuerst nach B und dann weiter von B nach C misst.

Aber die Geltung des Gesetzes geht noch weiter. Wie Raoult<sup>2)</sup> zuerst hervorgehoben hat, gilt es in derselben Weise auch für Ketten nach dem Typus der Daniellschen, in denen jedes Metall von der Lösung eines seiner Salze umgeben ist.

---

<sup>1)</sup> Pogg. 70, 60. 1845.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (1) 2, 345. 1864.

Die elektromotorische Kraft des Elements Zink-Kupfersulfat (Zink in Zinksulfat und Kupfer in Kupfersulfat) ist z. B. gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte von Zink-Kadmiumsulfat plus Kadmium-Kupfersulfat, oder von Zink-Eisensulfat plus Eisen-Kadmiumsulfat plus Kadmium-Bleisulfat, plus Blei-Kupfersulfat etc. Voraussetzung ist, dass die Lösungen äquivalente Konzentration haben.

Ich teile aus den Messungen von Streintz<sup>1)</sup> folgende in tabellarischer Form mit; die Zahlen sind auf Daniell = 100 bezogen und geben die elektromotorischen Kräfte zwischen den vor- und überschriebenen Metallen:

|    | Sulfate. |       |       |       |       |       |        |        |        |
|----|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
|    | Hg       | Ag    | Cu    | Bi    | Co    | Sn    | Cd     | Zn     | Mg     |
| Hg | 0.0      | 0.0   | -33.0 | -49.9 | -64.0 | -90.3 | -99.3  | -132.8 | -200.8 |
| Ag | 0.0      | 0.0   | -33.6 | -49.7 | -62.9 | -83.9 | -101.4 | -132.6 | -201.1 |
| Cu | 33.0     | 33.6  | 0.0   | -16.5 | -29.4 | -55.6 | -67.6  | -100.0 | -167.5 |
| Bi | 49.9     | 49.7  | 16.5  | 0.0   | -12.9 | -40.2 | -51.2  | -83.5  | -149.2 |
| Co | 64.0     | 62.9  | 29.4  | 12.9  | 0.0   | -27.8 | -38.9  | -70.2  | -138.0 |
| Sn | 90.3     | 88.9  | 55.6  | 40.2  | 27.8  | 0.0   | -11.6  | -44.3  | -112.4 |
| Cd | 99.8     | 101.4 | 67.6  | 51.2  | 38.9  | 11.6  | 0.0    | -32.6  | -101.2 |
| Zn | 132.8    | 132.6 | 100.0 | 83.5  | 70.2  | 44.3  | 32.6   | 0.0    | -67.0  |
| Mg | 200.8    | 201.1 | 167.5 | 149.2 | 138.0 | 112.4 | 101.2  | 67.0   | 0.0.   |

Bildet man in der vorstehenden Tabelle die Differenzen irgend zweier horizontaler oder vertikaler Reihen, so erhält man nahezu konstante Zahlen, wodurch das Vorhandensein der Spannungsreihe erwiesen ist.

Diese Beziehung lässt sich noch dahin erweitern, dass nicht nur Metalle in den Lösungen ihrer Salze, sondern auch in beliebigen anderen Elektrolyten derselben unterworfen sind. Die Ursache davon liegt in dem Umstande, dass die Potentialunterschiede an der Grenzfläche zweier Elektrolyte im allgemeinen sehr gering sind, so dass sie neben den anderen Werten verschwinden. Hierdurch ist aber auch die Grenze der Genauigkeit dieses Gesetzes gegeben; es wäre genau, wenn jene Potentialunterschiede Null wären, und kann von der Genauigkeit um die (im allgemeinen sehr geringen) Beträge abweichen, auf welche die Unterschiede jener Werte ansteigen. Für die Berechnung dieser Beträge finden sich S. 849 die erforderlichen Angaben.

**4. Unmittelbare Messung von Potentialunterschieden zwischen Metallen.** Es seien zwei Metalle miteinander in Berührung gesetzt, und das eine habe dauernd das Potential  $\pi_1$ , das andere  $\pi_2$ . Dann werde ein Strom durch die Verbindungsstelle geleitet. Die elektrische Energie ist für jede Elektrizitätsmenge  $\epsilon$ , solange sie sich im ersten

<sup>1)</sup> Wien. Ber. (2) 77, 21. März 1878. — Wied. Elektr. I, 716.

Metall befindet,  $\varepsilon\pi_1$ ; im zweiten Metall beträgt sie  $\varepsilon\pi_2$ . Somit findet beim Übergange an der Verbindungsstelle ein Verlust an elektrischer Energie statt, welcher  $\varepsilon(\pi_1 - \pi_2)$  beträgt; ist  $\pi_2$  grösser als  $\pi_1$ , so ändert sich das Zeichen des Energieverlustes, d. h. es tritt an der Stelle Energie ein, statt aus.

Man hat somit an den Berührungsstellen verschiedener Metalle Vorgänge zu erwarten, welche dem Energieverlust, resp. der Energieaufnahme entsprechen, die eintreten müssen, wenn man einen Strom hindurchleitet. Solche Vorgänge zeigen sich als thermische und sind von Peltier<sup>1)</sup> entdeckt worden. Sie ändern ihr Zeichen mit der Stromrichtung und sind, wie Quintus Icilius gezeigt hat<sup>2)</sup>, der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional.

Es ist das Verdienst Edlunds<sup>3)</sup>, zuerst auf dieses Mittel zur Bestimmung von Potentialunterschieden zwischen Metallen hingewiesen, und es experimentell benutzt zu haben. Dieselbe Überlegung ist dann später von Maxwell<sup>4)</sup> unabhängig angestellt worden unter energischer Betonung dessen, dass hierin der einzige zur Zeit bekannte Wert gegeben sei, um über die fragliche Grösse etwas zu erfahren.

Edlunds Versuchsanordnung war zuerst die folgende:

Durch die Axe eines geschlossenen Hohlcyinders von Kupfer wurde ein aus zwei Metallen zusammengesetzter Draht luftdicht geführt, dessen Lötstelle sich in der Mitte des Cylinders befand. An einer Bodenfläche befand sich ein Rohransatz mit Hahn, an dem sich eine Glasröhre von etwa 0.25 cm innerem Durchmesser unter 5° Neigung gegen die Horizontale befand. Das Ende derselben war durch einen Gummischlauch mit einem senkrecht verstellbaren Gefäss verbunden, welches verdünnten Alkohol enthielt.

Die ganze Vorrichtung stellte ein empfindliches Luftthermometer dar. Wird im Inneren desselben Wärme erzeugt oder verbraucht, so macht sich das an einer entsprechenden Verschiebung der Indexflüssigkeit geltend.

Wenn nun ein Strom von der konstanten Stärke  $J$  durch den Draht geht, so wird in diesem eine Wärmemenge  $J^2R$  infolge des Jouleschen Gesetzes entwickelt. Dazu kommt die Peltiersche Wärme, welche der Intensität proportional ist; sie habe den Wert  $pJ$ . Geht

<sup>1)</sup> A. ch. ph. 56, 371. 1834; Pogg. 43, 324. 1838.

<sup>2)</sup> Pogg. 89, 377. 1857.

<sup>3)</sup> Pogg. 137, 474. 1869; ib. 140, 435. 1870.

<sup>4)</sup> A Treatise on Electr. and Magnet. I, § 249. 1873. Ferner Electrician Apr. 26, 1879. (Cit. nach O. Lodge, l. c.)

der Strom zuerst in dem Sinne durch die Lötstelle, dass in derselben Wärme entwickelt wird, so ist also die gesamte Wärmeentwicklung  $W_1 = J^2R + pJ$ . Wenn nun der Strom umgekehrt wird, so bleibt die Joulesche Wärme unverändert, die Peltiersche dagegen wechselt ihr Zeichen, und die Gesamtwärme ist  $W_2 = J^2R - pJ$ . Somit ist  $W_1 - W_2 = 2pJ$ .

Demgemäss wurde ein konstanter Strom zunächst in einer Richtung durch den Apparat geleitet. Nach einiger Zeit stellte sich der Index konstant ein, indem die in jedem Augenblicke zugeführte Wärme gerade durch Strahlung wieder aus dem Apparate austrat. Wurde nun die Stromrichtung umgekehrt, so stellte sich der Index anders ein, weil die in jedem Augenblicke entwickelte Wärme um den doppelten Peltier-Effekt von der früheren verschieden ist; der Unterschied beider Einstellungen ist das Mass der Peltierschen Wirkung. Durch wiederholtes Kommutieren konnten mehrere Ablesungen gemacht werden, welche einen zuverlässigen Mittelwert ergaben.

Indem verschiedene Metallkombinationen in den Apparat eingesetzt wurden, konnten vergleichbare Werte für ihre elektrothermischen Wirkungen, und somit für ihre Potentialunterschiede ermittelt werden. Die Ergebnisse sind

|                  |             |
|------------------|-------------|
| Wismut-Kupfer    | 141.3       |
| Nensilber-Kupfer | 56.5        |
| Platin-Kupfer    | 7.37        |
| Kupfer-Eisen     | 17.8        |
| Kupfer-Silber }  | unmerklich. |
| Kupfer-Zink }    |             |

Das Ergebnis dieser Messungen hatte einen sehr unerwarteten Charakter. Die Spannungsreihe der Metalle nach der elektrothermischen Wirkung ist ganz und gar verschieden von der gewöhnlich so genannten, welche die Potentialunterschiede der durch dünne Schichten atmosphärischer Luft getrennten Metalle wiedergiebt. Die letztere hat eben ihre eigene, sehr bedeutende Potentialdifferenz, und was man früher als Potentialunterschiede zwischen zwei Metallen a und b angesehen hatte, ist die Summe der drei Differenzen a — Luft, Luft — b und b — a.

In einer späteren Arbeit hat Edlund<sup>1)</sup> zwei der vorbeschriebenen Vorrichtungen, welche mit gleichen Metallpaaren ausgestattet waren, durch eine lange Indexröhre in Verbindung gesetzt und den Strom gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung durch beide Drahtpaare geleitet. Dadurch wurde sowohl der Einfluss der äusseren Druckschwankungen

<sup>1)</sup> Pogg. 141, 404 und 534. 1871.



wie auch der der Jouleschen Wärme eliminiert, und es blieb nur der Ausschlag infolge der Peltier-Wirkung übrig. Die nachstehende Tabelle giebt die Ergebnisse für die mit Kupfer kombinierten Metalle.

|           |       |
|-----------|-------|
| Eisen     | 131.0 |
| Kadmium   | 6.9   |
| Zink      | 0.34  |
| Silber    | 1.29  |
| Gold      | 14.8  |
| Blei      | 22.2  |
| Zinn      | 24.7  |
| Aluminium | 30.8  |
| Platin    | 45.0  |
| Palladium | 96.2  |
| Wismut    | 783.  |

Die elektromotorischen Kräfte, welche diesen Wärmewirkungen entsprechen, sind gering. Sie lassen sich aus den von Le Roux<sup>1)</sup> kalorimetrisch gemessenen Wärmemengen berechnen und betragen gegen Kupfer in Volts für

|         |             |
|---------|-------------|
| Antimon | — 0.0060 V  |
| Eisen   | — 0.0031 „  |
| Kadmium | — 0.00061 „ |
| Zink    | — 0.00044 „ |
| Wismut  | + 0.024 „.  |

Die fraglichen Potentialunterschiede betragen also im äussersten Falle  $\frac{1}{40}$  Volt und sonst nur wenige Millivolts. Sie reichen daher bei weitem nicht aus, die grossen Potentialunterschiede Voltascher Ketten, welche aus verschiedenen Metallen und Flüssigkeiten kombiniert werden, zu erklären. Die elektromotorischen Kräfte der Voltaschen Ketten müssen also hauptsächlich an der Berührungsstelle zwischen Metallen und Flüssigkeiten ihren Sitz haben, da es zahlreiche wirksame Kombinationen giebt, welche aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit bestehen. Bei solchen Ketten, in denen verschiedene Flüssigkeiten wirksam sind, können noch elektromotorische Kräfte zwischen denselben in Betracht kommen, diese sind aber im allgemeinen gleichfalls sehr gering.]

5. **Beziehung zu den thermoelektromotorischen Kräften.** Die kalorimetrische Bestimmung der Peltierschen Wärme macht häufig ziemlich erhebliche Schwierigkeit, so dass es von Belang ist, eine Methode zu haben, nach welcher sie durch Messungen anderer Art ermittelt werden kann. Wir gelangen dazu, wenn wir die Änderung des Potentialunterschiedes beider Metalle mit der Temperatur in Betracht ziehen,

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (4) 10, 243. 1867.

und die Gleichung der virtuellen Energien für die thermische und die elektrische Energie ansetzen:

$$\varepsilon d\pi = s dT = \frac{w}{T} dT,$$

wo  $s$  die Entropie und  $w$  die Wärmeaufnahme an der Berührungsstelle beider Metalle ist. Es folgt daraus

$$\frac{w}{\varepsilon} = T \frac{d\pi}{dT}.$$

Das Verhältnis  $\frac{d\pi}{dT}$  ist der thermoelektromotorische Koeffizient der Metallverbindung, d. h. die elektromotorische Kraft, welche bei einem Temperaturunterschied der Lötstellen um  $1^\circ$  entsteht,  $\frac{w}{\varepsilon}$  ist die für die Einheit der durchgehenden Elektrizitätsmenge entwickelte Peltiersche Wärme. Nun ist aber, wie aus der Darlegung auf S. 916 hervorgeht,  $w = \varepsilon \pi$ , wo  $\pi$  den Potentialunterschied der beiden Metalle darstellt. Daraus folgt alsbald

$$\pi = T \frac{d\pi}{dT},$$

wonach man aus der thermoelektromotorischen Kraft durch Multiplikation mit der absoluten Temperatur unmittelbar den Potentialunterschied erhält. Im allgemeinen ist  $\pi$  noch als eine Funktion der Temperatur zu betrachten.

Diese Formeln sind in anderer Weise von Clausius<sup>1)</sup> und W. Thomson<sup>2)</sup> abgeleitet worden. Die experimentelle Prüfung der Formeln ist von Edlund<sup>3)</sup> und anderen mit befriedigendem Erfolge ausgeführt worden.

**6. Bestimmung der Potentialunterschiede zwischen Metallen und Elektrolyten.** Von den drei oder vier Potentialunterschieden, welche in einer Voltaschen Kette bestehen, lässt sich der zwischen den Elektrolyten, wenn deren zwei vorhanden sind, nach Massgabe der S. 849 gegebenen Formeln beliebig klein machen, wie er dann bei Lösungen von äquimolekularen Konzentrationen selten einige Millivolt übersteigen wird. Zwischen den verschiedenen Metallen ist der Potentialunterschied entweder Null, oder er hat die durch die elektrothermische Wirkung (S. 917) gegebene Grösse, welche sich gleichfalls in den Grenzen einiger Millivolt bewegt. Es bleibt somit für die elektromotorische Kraft jeder Kette

<sup>1)</sup> Pogg. 90, 513. 1853.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (4) 11, 222. 1856.

<sup>3)</sup> Pogg. 137, 474. 1869.

die Summe der beiden Potentialunterschiede massgebend, welche an der Berührungsstelle der Metalle mit dem (oder den) Elektrolyten bestehen.

Nun lässt sich durch keine Messung der elektromotorischen Kraft an Ketten diese Summe in ihre Glieder zerlegen, weil man stets mindestens eine Unbekannte mehr, als Gleichungen hat. Es müssen somit Messungen besonderer Art eintreten, welche die fehlenden Gleichungen liefern. Der Fall liegt ähnlich, wie bei den Leitfähigkeiten, wo sich aus dem additiven Gesetz der Leitfähigkeiten allerdings ergab, dass diese als die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und des Anions aufgefasst werden können; zur Zerlegung der Summe in ihre Glieder war aber eine Bestimmung einer Überföhrungszahl erforderlich, mit deren Hilfe alle einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten aus passend gewählten Leitfähigkeitsmessungen gefunden werden können. Weitere Überföhrungszahlen dienten zu erwünschter Kontrolle. In gleicher Gestalt lässt sich, sowie ein einzelner Potentialunterschied zwischen Metall und Elektrolyt bekannt ist, die Zerlegung sämtlicher an Voltaschen Ketten gemessenen Summen in ihre Anteile vornehmen, wenn man Messungen an entsprechend gewählten Ketten macht. In diesem Falle ist bisher allerdings nur eine unabhängige Bestimmung vorhanden, so dass die hier besonders erwünschte Kontrolle durch unabhängige Messungen zur Zeit noch aussteht.

Die Bestimmung einer einzelnen Potentialdifferenz ist aus den oben angeführten Gründen nur indirekt möglich, indem man Erscheinungen aufsucht, welche mit der Potentialdifferenz in ursächlichem Zusammenhange stehen und daher auf diese einen Rückschluss gestatten. Hierbei muss es sich naturgemäss, da der Potentialunterschied seinen Sitz an der Grenzfläche der in Beröhrung stehenden Stoffe hat, um Oberflächenphänomene handeln. Solcher giebt es keine grosse Zahl; zu nennen wären etwa Lichtreflexion, Reibung und Oberflächenspannung. Die Lichtreflexion hat bisher kein Mittel gegeben, da bei gelegentlichen Versuchen darüber, ob die Änderung des elektrischen Zustandes an einer mit verdünnter Schwefelsäure in Beröhrung stehenden Platinfläche eine Änderung ihrer optischen Eigenschaften bewirkt, keine derartigen Erscheinungen beobachtet worden sind. Beachtet man, dass die molekularen Dimensionen des Wasserstoffs sich um  $10^{-8}$  cm bewegen, während die Länge der Lichtwellen im Gebiete  $10^{-5}$  liegt, so sieht man, dass Aussicht auf Erfolg in dieser Richtung nur bei Anwendung sehr grosser, d. h. möglichst kompliziert zusammengesetzter Ionen, wie z. B. des Anions der Kieselwolframsäuren, zu erwarten ist.

Bei der Reibung fester Körper aneinander ist ein Einfluss der

Polarisation zuerst von Edison<sup>1)</sup> beobachtet worden. Spätere Untersuchungen von Koch<sup>2)</sup>, Waitz<sup>3)</sup> und Krouchkoll<sup>4)</sup> haben indessen so widersprechende Resultate gegeben, dass sich aus ihnen keine Schlüsse ziehen lassen.

Dagegen sind mittels der Oberflächenspannung ganz bestimmte und unzweideutige Resultate erhalten worden. Diese Ergebnisse verdanken wir den experimentellen und theoretischen Untersuchungen von G. Lippmann und H. v. Helmholtz.

**7. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers.** Erscheinungen, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers von elektrischen Einflüssen erkennen lassen, sind sehr lange bekannt. Henry<sup>5)</sup> bemerkte unmittelbar nach der Entdeckung der Voltaschen Säule, dass ein als positive Elektrode (Anode) benutzter Quecksilbertropfen seine Form ändert, indem seine Oberfläche angegriffen wird. Gerboin<sup>6)</sup> beobachtete 1801 eigentümliche Wirbelbewegungen, wenn verdünnte Säuren mittels einer Quecksilberelektrode elektrolysiert werden; Erman<sup>7)</sup> nahm 1809 das Studium dieser Wirbel auf und beschrieb eine Reihe sehr auffallender Erscheinungen dabei. Herschel<sup>8)</sup> setzte die Beobachtungen fort und konstatierte ähnliche Erscheinungen bei geschmolzenem Rose-schen Metall. Draper<sup>9)</sup> beobachtete, dass die Depression des Quecksilbers in einer kapillaren Röhre zunimmt, wenn man es als Anode in verdünnter Säure benutzt. Ausser diesen ist noch eine ganze Anzahl weiterer Forscher zu nennen, von denen indessen keiner zu einem eindringenden Verständnis der Erscheinungen durchgedrungen ist<sup>10)</sup>.

<sup>1)</sup> C. r. 87, 270. 1878.

<sup>2)</sup> Wied. 8, 92. 1879 und ib. 42, 77. 1891.

<sup>3)</sup> Wied. 20, 285. 1883.

<sup>4)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 182. 1889.

<sup>5)</sup> Gilb. 6, 270. 1800.

<sup>6)</sup> Ann. de Chimie 41, 196. 1801.

<sup>7)</sup> Gilb. 32, 261. 1809.

<sup>8)</sup> Phil. trans. 1824, p. 162.

<sup>9)</sup> Phil. Mag. (3) 26, 185. 1845.

<sup>10)</sup> Am bequemsten beobachtet man diese auffallenden und hübschen Vorgänge, wenn man in einer flachen Porzellanschale einen etwa 5 cm breiten Tropfen von Quecksilber 1 cm hoch mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, der eine ganz geringe Spur Kaliumbichromat zugesetzt ist, wobei der Tropfen sich stark abflacht. Nähert man nun vorsichtig dem Rande des Tropfens einen zugespitzten Eisendraht, so zuckt im Augenblicke der Berührung das Quecksilber zusammen. Indem sich der Tropfen wölbt, kommt er ausser Berührung mit dem Eisen, flacht sich wieder ab, und der Vorgang wiederholt sich. Befestigt man den Eisendraht in passender Weise, so erhält man regelmässige Schwingungen des Tropfens, die so lange dauern, als noch Chromsäure (welche allmählich zu Chromsulfat reduziert wird) in der Lösung vorhanden ist.

Dieses verdanken wir den Arbeiten von G. Lippmann<sup>1)</sup>, welcher in Kirchhoffs Laboratorium in Heidelberg die Untersuchung dieser Erscheinungen aufnahm. Er formuliert seine Ergebnisse in zwei Gesetze:

1. Die Oberflächenspannung der Trennungsfläche zwischen verdünnter Schwefelsäure und Quecksilber ist eine Funktion der an dieser Fläche bestehenden elektrischen Differenz.

2. Wenn man durch mechanische Mittel eine Flüssigkeitsoberfläche ändert, so ändert sich die elektrische Differenz dieser Oberfläche in solchem Sinne, dass die zufolge des ersten Gesetzes entwickelte Oberflächenspannung der Fortsetzung der Bewegung widerstrebt.

Diese Gesetze sind der kurze Ausdruck einer Anzahl verschiedenartiger Versuche. Bringt man z. B. in ein U-Rohr AM, Fig. 58, mit beweglichen, ungleich weiten Schenkeln Quecksilber, überschichtet dieses auf der kapillaren Seite mit verdünnter Schwefelsäure, die durch den Heber H mit dem Gefäß B in Verbindung steht, auf dessen Boden Quecksilber liegt, so stellt sich das Quecksilber bei M träge und ungenau ein, so lange beide Quecksilbermassen nicht metallisch verbunden sind. Sowie dies aber vermöge der Platindrähte  $\alpha$  und  $\beta$  geschieht, biegt sich der Meniskus M an eine ganz bestimmte Stelle. Wenn man zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  einen Potentialunterschied schaltet, welcher bei dem grossen Unterschiede der Berührungsflächen in M und in B so gut wie ausschliesslich den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Schwefelsäure in M ändert, so biegt sich der Meniskus in eine neue Lage, die einem neuen Wert der Oberflächenspannung in M entspricht. Die Änderung erfolgt in solchem Sinne, dass bei Verbindung von  $\alpha$  mit der negativen,

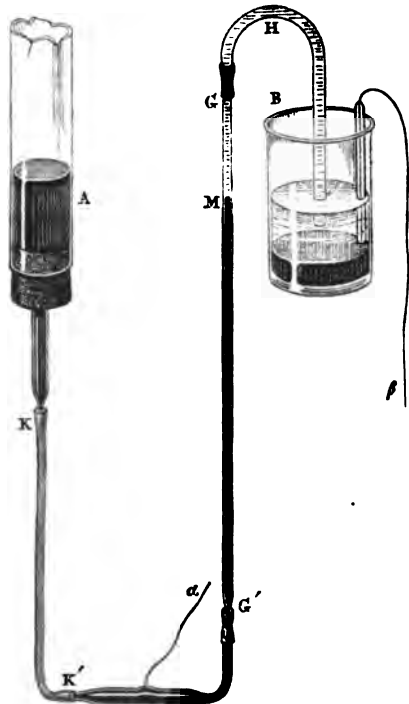


Fig. 58.

<sup>1)</sup> Pogg. 149, 561. 1873; ausführlich A. ch. ph. (5) 5, 494, 1875.

von  $\beta$  mit der positiven Seite des Potentialunterschiedes der Meniskus sinkt, d. h. die Oberflächenspannung zunimmt und umgekehrt.

Diese Erscheinungen erfolgen so regelmässig und genau, wenn man dafür sorgt, dass die Röhrenwand gut benetzt ist, dass man auf sie ein Messinstrument begründen kann, welches Fig. 59 schematisch und Fig. 60

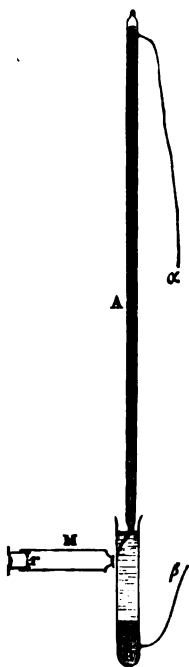


Fig. 59.

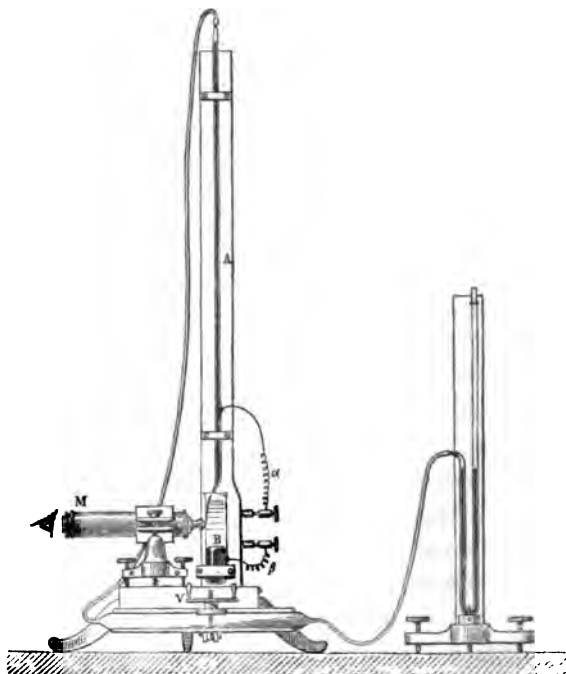


Fig. 60.

in ausgeführtem Zustande zeigt. Eine Glasröhre A wird unten äusserst fein ausgezogen, oder besser mit einer aus einem Thermometerrohr gezogenen, mit Siegelack eingekitteten Kapillare versehen, mit Quecksilber bis zu einer Höhe gefüllt, dass das Quecksilber eben aus der Kapillare auszutreten beginnt, und in einen Cylinder B gesenkt, in welchem sich verdünnte Schwefelsäure (1:6 dem Volum nach) über Quecksilber befindet. Zwei eingeschmolzene Platindrähte  $\alpha$  und  $\beta$  vermitteln die Leitung, und ein Mikroskop M mit einer Teilung im Okular gestattet, die Lage des Meniskus abzulesen.

Um ein Potential zu messen, verbindet man es so mit  $\alpha$  und  $\beta$ , dass die negative Seite nach  $\beta$  kommt; das Quecksilber geht dann, indem die Oberflächenspannung steigt, an einen höheren und weiteren Teil des Rohrs. Man übt nun durch Zusammenpressen einer mit Luft

gefüllten Kautschukbirne mittels der Schraube  $v$  (Fig. 60) einen Druck auf das Quecksilber aus, bis der Meniskus wieder an seinem früheren Ort erscheint; den dazu erforderlichen Druck liest man am Manometer ab. Hat man ein für allemal den Druck bestimmt, welcher zu jedem Potentialunterschied gehört, so kann man rückwärts aus dem abgelesenen Druck den Potentialunterschied bestimmen.

Die Funktion, welche die Oberflächenspannung mit dem Potentialunterschied verbindet, ist in Fig. 61 graphisch dargestellt, in welcher

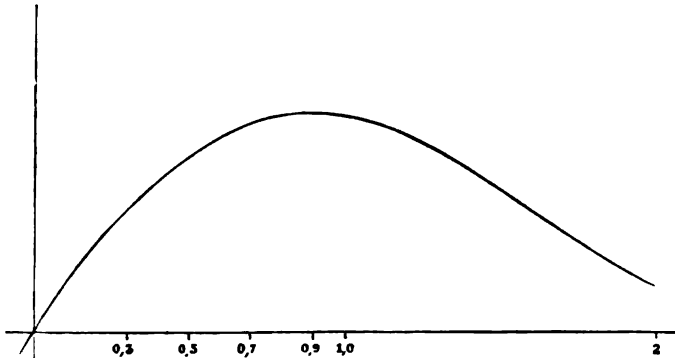


Fig. 61.

als Abscissen die Potentialdifferenzen eingetragen sind, deren Einheit die des Daniellschen Elements (1.08 Volt) ist; die Ordinaten sind die Zunahme der Oberflächenspannung. Wie man sieht, erreicht diese ein Maximum bei etwa 0.9 Daniell, annähernd 1 Volt. Für einen Anfangsdruck von 75 cm Quecksilber erhielt Lippmann folgende zusammengehörige Werte des Potentialunterschiedes  $e$  (in Daniell) und der Druckvermehrung  $\Delta p$ , durch welche das Quecksilber wieder auf seinen früheren Punkt zurückgebracht wurde; die Grössen  $75 + \Delta p$  sind daher der Oberflächenspannung proportional.

|            |       |       |       |       |       |       |       |             |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| $e$        | 0.016 | 0.024 | 0.040 | 0.109 | 0.140 | 0.170 | 0.197 | 0.269       |
| $\Delta p$ | 1.5   | 2.15  | 4.0   | 8.9   | 11.1  | 13.1  | 14.8  | 18.85       |
| $e$        | 0.364 | 0.450 | 0.500 | 0.588 | 0.833 | 0.900 | 0.909 | 1.000 1.261 |
| $\Delta p$ | 23.5  | 27.05 | 28.8  | 31.4  | 35.65 | 35.85 | 35.85 | 35.30 30.1  |
| $e$        | 1.333 | 1.444 | 1.713 | 1.833 | 1.888 | 2.000 |       |             |
| $\Delta p$ | 27.9  | 33.9  | 12.8  | 11.0  | 10.4  | 9.4   |       |             |

Wie man sieht, beträgt die grösste Zunahme der Oberflächenspannung 35.65 fast die Hälfte des ursprünglichen Wertes.

Das zweite Gesetz wird dadurch nachgewiesen, dass man zwischen die Drähte  $\alpha$  und  $\beta$  des Apparates Fig. 58 ein Galvanometer schaltet;

erhebt man das Quecksilber in M, wodurch man die benetzte Oberfläche vergrössert, so erfolgt ein Strom, durch welchen die negative Elektrizität von  $\alpha$  nach  $\beta$  getrieben wird; ein solcher Strom würde seinerseits bei ruhendem Quecksilber den Meniskus zum Sinken bringen. Lässt man aus einem zu einer kapillaren Spitze ausgezogenen Trichter Quecksilber in verdünnte Schwefelsäure tropfen, so erhält man, wenn man die obere und die untere Quecksilbermasse durch ein Galvanometer verbindet, einen Strom, in welchem die positive Elektrizität sich mit den Tropfen bewegt. Dieser Strom rührt daher, dass an der Ausflussspitze das Quecksilber seine Oberfläche beständig vergrössert, während es sie durch Zusammenlaufen der Tropfen unten beständig verkleinert.

Durch die Gesamtheit dieser Thatsachen wird erwiesen, dass Oberflächenspannung und Potentialunterschied umkehrbar miteinander verknüpft sind.

Die Änderung der Oberflächenspannung mit der Polarisation ist nicht auf das Quecksilber beschränkt. Wenn man ein dünnes Goldblatt einseitig mit einem isolierenden Firniss versieht, zu einer Spirale aufrollt und diese in einen Elektrolyten taucht, so ändert sich die Krümmung der Spirale, wenn man sie polarisiert, wie Gouy<sup>1)</sup> fand.

Ferner fand Krouchkoll<sup>2)</sup>, dass man an der Grenzfläche zwischen Äther und Uransulfatlösung ähnliche Verschiebungen wie am Kapillarelektrometer beobachten kann. Nur gehören dazu wegen der schlechten Leitung des Äthers grosse elektromotorische Kräfte; bei 25 Volt kann man die Erscheinung gut beobachten. Auch mit Schwefelkohlenstoff und verdünnter Schwefelsäure gelingen die Versuche, nur gehören noch grössere Potentialdifferenzen dazu.

Auch lassen sich Ströme erhalten, wenn man die Grenzfläche zwischen Uransulfatlösung und Äther oder verdünnter Säure und Schwefelkohlenstoff ausdehnt. Wegen der sehr grossen Widerstände benutzt man für solche Versuche am besten das Kapillarelektrometer, statt des Galvanometers.

Endlich hat Krouchkoll durch Ausrecken von Drähten aus weichem Metall unter einem Elektrolyt gleichfalls Ströme erhalten; analog der Methode von Pellat (s. w. u.) hat er dann die Polarisation gesucht, unter welcher der Strom verschwand. In einer zweiprozentigen Lösung von Natriumsulfat fand er für Kupfer 0.32, für Blei 0.48, für Silber 0.15 Volt

<sup>1)</sup> Ich theile diese interessante Beobachtung nach Krouchkoll (A. ch. ph. (6) 17, 174. 1889) mit, der sie, und Gouy als ihren Entdecker erwähnt, aber leider versäumt hat, den Nachweis anzuführen.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (6) 17, 156. 1889.



in dem Sinne wie beim Quecksilber, welche Zahlen die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Flüssigkeit angeben. Man wird vorläufig wohl mehr auf das Vorhandensein und das Zeichen dieser Grössen, als auf ihre numerischen Werte Gewicht legen.

8. Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen. Lippmann giebt am Schlusse seiner Abhandlung die mathematische Theorie der Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz in folgender Gestalt. Ist  $\pi$  die Potentialdifferenz,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $\epsilon$  die Elektrizitätsmenge und  $s$  die Fläche, so muss für eine umkehrbare Änderung der Oberfläche, bei welcher diese durch Ab- und Zufuhr von elektrischer und Oberflächenenergie einen Kreislauf durchgeht, die Summe beider Energieänderungen Null sein. Das Element der Oberflächenenergie ist  $\gamma ds$ , das der elektrischen  $\pi d\epsilon$ , und das Integral  $(\gamma ds + \pi d\epsilon)$  muss für einen Kreislauf, indem der Endzustand wieder mit dem anfänglichen identisch wird, gleich Null sein. Daher ist  $\gamma ds + \pi d\epsilon$  ein vollständiges Differential.

Nun dient die zugeführte Elektrizitätsmenge  $d\epsilon$  einmal zur Ladung des neuen Flächenelements  $ds$ , sodann zur weiteren Ladung der alten Oberfläche  $s$ , die Menge  $d\epsilon$  ist also

$$d\epsilon = Xds + Ysd\pi,$$

wo  $X$  und  $Y$  zwei Koeffizienten sind, von denen  $X$  die Zunahme der Ladung für die Flächeneinheit, wenn die Fläche sich bei konstantem Potential vergrössert,  $Y$  die Kapazität bei konstanter Fläche, wenn das Potential zunimmt, bedeutet<sup>1)</sup>. Für einen geschlossenen Kreislauf ist  $d\epsilon$  gleich Null, weil bei jedem beliebigen Vorgange gleich viel positive und negative Elektrizitätsmengen entstehen, also nach der Rückkehr in den Anfangszustand kein Überschuss der einen oder anderen nachbleiben kann, und somit ist auch  $d\epsilon = Xds + Ysd\pi$  ein vollständiges Differential.

Substituiert man diesen Wert von  $d\epsilon$  in die Grösse  $\gamma ds + \pi d\epsilon$ , so haben wir

$$(\gamma + \pi X) ds + \pi Y s d\pi,$$

welches ein vollständiges Differential ist. Daher muss das Differential des Koeffizienten von  $ds$  nach  $d\pi$  gleich dem Differential des Koeffizienten von  $d\pi$  nach  $ds$  sein, und wir haben

$$\frac{d(\gamma + \pi X)}{d\pi} = \pi Y.$$

Nun ist auch  $d\epsilon$  ein vollständiges Differential; nach derselben Regel folgt

<sup>1)</sup>  $X$  ist der Dimension nach eine  $\frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Fläche}}$ ,  $Y$  eine  $\frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Fläche} \times \text{Potential}}$

$$\frac{dX}{d\pi} = Y.$$

Führt man die Differentiation der vorigen Gleichung aus und ersetzt Y durch seinen Wert aus der letzten Gleichung, so folgt

$$X = -\frac{d\gamma}{d\pi},$$

und unter Benutzung dieses Wertes für die letzte Gleichung findet sich

$$Y = -\frac{d^2\gamma}{d\pi^2}.$$

Es ist somit die elektrische Kapazität der Trennungsfläche für konstantes Potential gleich dem negativen ersten Differentialquotienten der Oberflächenspannung nach dem Potential, und die Kapazität für konstante Flächengrösse ist gleich dem negativen zweiten Differentialquotienten der Oberflächenspannung nach dem Potential.

9. **Betrachtungen von Helmholtz.** Diesen einigermaßen abstrakten Erörterungen hat H. v. Helmholtz später<sup>1)</sup> eine anschauliche Unterlage gegeben, indem er auf die Vorgänge an den Grenzflächen zwischen Metall und Elektrolyt näher einging. Da die Kapazität eines aus zwei parallelen Platten gebildeten Kondensators umgekehrt proportional der Entfernung der Platten ist<sup>2)</sup>, so würde, wenn zwei Platten bei konstantem Potentialunterschiede  $\pi$  bis zur Entfernung Null genähert werden könnten, in ihnen eine unendlich grosse Elektrizitätsmenge sich anhäufen, und das Gebilde würde dementsprechend eine unendliche Energiemenge enthalten. An der Berührungsfläche von Metall und Elektrolyt besteht eine Potentialdifferenz und mithin eine solche Doppelschicht; daher müssen die Elektrizitätsmengen daselbst sich trotz der „unmittelbaren“ Berührung beider in einer endlichen Entfernung befinden. An dem Metall hängt die elektrische Ladung gemäss den elektrostatischen Thatsachen in einer unmessbar dünnen Schicht. Die elektrischen Ladungen im Elektrolyt aber können sich nirgends anders als auf den Ionen befinden. Nun ist die Elektrizitätsmenge  $\epsilon$ , welche sich in einem Kondensator von der Fläche S mit dem Abstände d bei dem Potentialunterschied p befindet, gegeben durch

$$\epsilon = \frac{pS}{4\pi d}.$$

Bestimmt man sonach  $\epsilon$ , p und S, so kann man d berechnen. Aus

<sup>1)</sup> Wied. 7, 337. 1879 und Monatsber. Berl. Ak. vom 3. Nov. 1881. Auch Ges. Abhandl. I, S. 855 u. 925.

<sup>2)</sup> Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Ausdehnung der Platten sehr gross im Verhältnis zu ihrem Abstände ist.

gaben von F. Kohlrausch über die Polarisation von Platinplatten berechnet Helmholtz  $d$  gleich rund  $0.4$  bis  $0.8 \times 10^{-7}$  cm; es ergeben sich also die gewöhnlichen molekularen Dimensionen. Wir können uns demnach vorstellen, dass ein Metall, welches in einen Elektrolyt taucht, von einer aus Ionen gebildeten Hülle umgeben ist, und zwar sind es Kationen, wenn das Metall selbst negativ ist, Anionen, wenn es positiv ist.

Ist das Metall nun flüssig, wie Quecksilber, so wird das Vorhandensein der Doppelschicht die natürliche Oberflächenspannung an der Grenzfläche vermindern. Denn die gleichnamigen Elektrizitätsmengen an jeder Seite der Doppelschicht werden sich abstossen, woraus eine Tendenz zur Dehnung der Fläche entsteht, welche sich der Oberflächenspannung, die die Oberfläche zu verkleinern strebt, widersetzt.

Da bei der Berührung des Metalls mit dem Elektrolyt sich eine bestimmte Potentialdifferenz herausbildet, die nur von der Natur beider abhängt, so wird sich aus dem Konflikt der elektrischen Energie mit der Oberflächenenergie ein bestimmter Gleichgewichtszustand herstellen, der in einem bestimmten Wert der resultierenden Oberflächenspannung seinen Ausdruck findet.

Diese Vorstellungen ergeben nun unmittelbar die beiden Gesetze Lippmanns als notwendige Folgen. Die Wirkung einer Änderung des Potentialunterschiedes zwischen Quecksilber und Elektrolyt ist zunächst die Änderung der Elektrizitätsmengen, welche in der Grenzschicht liegen, und damit die Änderung des Einflusses, welchen sie auf die Oberflächenspannung haben; dies ist aber das erste Lippmannsche Gesetz, dass beide Grössen stetige Funktionen voneinander sind.

Wird ferner eine mit einer Doppelschicht belegte Fläche gedehnt, so werden, wenn keine neuen Elektrizitätsmengen zugeführt werden, die vorhandenen voneinander entfernt: ihre gegenseitige Abstossung nimmt ab, und die Oberflächenspannung muss wachsen, d. h. sie ändert sich in dem Sinne, dass sie sich der Dehnung widersetzt. Wird die Fläche verkleinert, so nimmt die Dichte der elektrischen Ladung zu, und die Oberflächenspannung nimmt ab, d. h. ist einer weiteren Verkleinerung ungünstig.

Dies ist das zweite Lippmannsche Gesetz.

Die mathematische Formulierung gestaltet sich demnach wie folgt. Wird die Oberfläche  $s$  um  $ds$  vergrössert, so ist die dazu erforderliche Gesamtenergie gleich der Oberflächenarbeit  $\gamma ds$  plus der elektrischen Arbeit  $\pi d(Xs)$ , wo  $X$  wie früher die elektrische Ladung für die Flächeneinheit der Grenzschicht ist. Die Summe beider Arbeiten ist  $\gamma ds + \pi X ds + \pi s dX$ , und muss ein vollständiges Differential sein, d. h. es muss

$$\frac{d(\gamma + \pi X)}{dX} = \frac{d(\pi s)}{ds}$$

sein; dies ergibt unter Rücksicht darauf, dass  $\pi$  nicht von  $s$  abhängt,

$$\frac{d\gamma}{dX} + X \frac{d\pi}{dX} = 0,$$

oder, da  $\gamma$  und  $\pi$  nur Funktionen von  $X$  sind,

$$\frac{d\gamma}{d\pi} = -X,$$

welches die erste Gleichung von Lippmann ist.

Noch kürzer erlangt man die Formel durch das Prinzip der virtuellen Energien. Die Änderung der Oberflächenenergie muss gleich der der elektrischen Energie sein

$$-s d\gamma = \varepsilon d\pi,$$

wo  $s d\gamma$  mit dem negativen Zeichen zu setzen ist, weil bei Vermehrung des Potentialunterschiedes die Oberflächenspannung abnimmt; daraus folgt unmittelbar

$$\frac{d\gamma}{d\pi} = -\frac{\varepsilon}{s}.$$

Der Wert  $\frac{\varepsilon}{s}$  ist die elektrische Ladung der Flächeneinheit, dieselbe Grösse, welche vorher  $X$  genannt worden ist; es ist wiederum die erste Gleichung von Lippmann.

**10. Gesetz der Oberflächenspannungen.** Durch Anwendung der Helmholtz'schen Theorie der elektrischen Doppelschichten gelangte G. Lippmann<sup>1)</sup> zu einem Ausdruck für das Gesetz, welches die Oberflächenspannung mit dem Potentialunterschiede verbindet. Die Gleichung

$X = -\frac{d^2\gamma}{dp^2}$  (S. 928), wo  $X$  die elektrische Kapazität für die Flächeneinheit  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $p$  den Potentialunterschied bedeutet. Nimmt man an, dass die Distanz der Belegungen der Doppelschicht vom Potential  $p$  unabhängig ist, so ist  $X$  konstant, und die Gleichung stellt eine Kurve zweiten Grades dar. Der Anblick der experimentellen Kurve macht eine Parabel wahrscheinlich; in diesem Falle müsste

$$\frac{\gamma_m - \gamma}{(p_m - p)^2} = \frac{1}{2} X$$

sein, wo  $\gamma_m$  den Maximalwert der Oberflächenspannung darstellt, welcher bei dem Potential  $p_m$  erreicht wird. Ein Rechnungsversuch ergibt, dass

<sup>1)</sup> C. r. 95, 686. 1882.

in der That die Beobachtungen durch die Formel recht gut dargestellt werden, wobei statt der Oberflächenspannungen die ihnen proportionalen Drucke der Tabelle auf S. 925 benutzt werden.

Die Distanz  $d$  der Belegungen der Doppelschicht lässt sich berechnen, wenn man die auftretenden Grössen in absolutem Masse ausdrückt<sup>1)</sup>.

Die natürliche Oberflächenspannung des Quecksilbers ist gleich  $295 \frac{\text{Erg}}{\text{qcm}}$ .

Das Maximum ist im Verhältniss  $750:750 + 358$  grösser, beträgt also 327; für dasselbe ist  $p_m - p$  annähernd gleich 1 Volt. Wir haben demnach

$$\frac{327 - 295}{1^2} = \frac{1}{2} X, X = 64.$$

Andererseits ist die Kapazität eines Kondensators aus zwei parallelen um  $d$  entfernten Platten für die Einheit der Fläche gleich  $\frac{1}{4\pi d}$ , wenn die Elektrizitätsmenge und das Potential in elektrostatischem Masse gemessen werden.

Misst man das Potential in Volt, wie bei der obigen Berechnung von  $X$ , so hat man zu beachten, dass die Dimension einer Kapazität gleich  $\frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Potential}}$  ist; da die Elektrizitätsmenge gleich  $\frac{\text{Energie}}{\text{Potential}}$  ist,

so folgt die Kapazität auch gleich  $\frac{\text{Energie}}{(\text{Potential})^2}$ . Ein Volt ist  $\frac{1}{300}$  elektrostatische Einheit des Potentials, folglich ist die elektrostatisch gemessene Kapazität  $(300)^2 = 90000$  mal grösser, als die auf ein Volt bezogene.

Wir haben demnach

$$\chi = \frac{1}{4\pi d \times 90000} = 64$$

und<sup>2)</sup>

$$d = 1.4 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

**11. Schlüsse bezüglich der Potentialdifferenz.** Die Betrachtung der Vorgänge in der Doppelschicht gestattet nun (auch ohne die spezialisierten Vorstellungen über das Zustandekommen dieser Doppelschicht zu Hilfe zu nehmen) zu entscheiden, welches Zeichen und welchen Betrag die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Die Rechnung ist von Lippmann etwas anders geführt. Die im Text gegebene schliesst sich den in diesem Buch befolgten Methoden an.

<sup>2)</sup> In dem ausgerechneten Resultat von Lippmann ist ein Fehler enthalten, es muss  $\frac{1}{13300000}$  Millimeter, statt  $\frac{1}{35000000}$  heissen.

und Quecksilber hat. Da durch Zuführung negativer Elektrizitätsmengen zum Quecksilber die Oberflächenspannung zunimmt, so bedeutet dies, dass die Ladung der Doppelschicht abnimmt. Sie muss demnach auf seiten des Quecksilbers positiv, auf seiten des Elektrolyts negativ sein. Hiermit stehen auch die übrigen Erscheinungen im Einklang. Lässt man Quecksilber in Schwefelsäure austropfen, so werden im austropfenden Quecksilber, wo sich die Doppelschichten bilden, positive Elektrizitätsmengen von seiten des Quecksilbers verbraucht, im unteren Quecksilber, wo die Doppelschichten verschwinden, werden sie wieder frei. Verbindet man beide Quecksilbermassen, so geht demnach die positive Elektrizität von der unteren durch die äussere Leitung in das obere Quecksilber und mit den Tropfen wieder in das untere; es erfolgt also ein Strom im Sinne der Bewegung der Tropfen.

Was nun den Betrag dieser positiven Ladung anlangt, so ist er unmittelbar aus der Kurve auf S. 925 ersichtlich. Wird durch fortgesetzte Steigerung des negativen Potentials, welches man auf das Quecksilber wirken lässt, die Ladung der Doppelschicht fortgesetzt vermindert, so nimmt die Oberflächenspannung so lange zu, bis die Doppelschicht verschwunden ist. Steigert man das negative Potential noch weiter, so bildet sich eine neue Doppelschicht in umgekehrtem Sinne aus, indem die negative Seite nunmehr beim Quecksilber ist. Diese Doppelschicht muss ebenso wie die frühere die Oberflächenspannung vermindern. Daraus folgt, dass die Potentialdifferenz, welche angewendet werden muss, um das Quecksilber auf das Maximum seiner Oberflächenspannung zu bringen, mit entgegengesetztem Zeichen gleich der Potentialdifferenz ist, welche das Quecksilber freiwillig im Elektrolyt annimmt<sup>1)</sup>.

Die Kurve auf S. 925 zeigt, dass dieser Wert bei ungefähr 0.9 D, also annähernd 1.0 Volt, erreicht wird. An der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure besteht somit ein Potentialunterschied von rund 1 Volt, wobei das Quecksilber positiv, die Schwefelsäure negativ ist.

12. Tropfelektroden. Das gleiche Ergebnis lässt sich auf einem

<sup>1)</sup> Auch analytisch ergibt sich dieser Schluss aus der oben gegebenen Gleichung

$$\frac{dy}{dp} = -X,$$

denn wenn  $y$  ein Maximum ist, so ist  $\frac{dy}{dp} = 0$ , also  $X = 0$ , d. h. die Flächendichte der Elektrizitätsmengen in der Doppelschicht wird Null, und mit der Ladung verschwindet auch der Potentialunterschied.

anderen Wege erhalten. Lässt man nämlich Quecksilber in Schwefelsäure austropfen, so ist dies äquivalent mit einer unbegrenzten Vergrößerung seiner Oberfläche. Unter der Voraussetzung, dass durch die Grenzfläche keine Elektrizitätsmengen treten können (welche Voraussetzung in diesem Falle als erfüllt angesehen werden kann), folgt daraus, dass durch die entsprechende Verteilung der ursprünglich vorhandenen Elektrizitätsmenge die Potentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyt immerfort abnehmen und schliesslich gegen Null konvergieren muss. Helmholtz hat diesen Schluss in folgenden Worten ausgesprochen:

„Daraus schliesse ich, dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolierte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es, — wäre z. B. das Quecksilber positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche die  $+E$  aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich käme.“

Um auch diesen Schluss zu prüfen, liess v. Helmholtz folgenden Versuch ausführen. Es wurde ein Quecksilbertropfen unter einem Elektrolyt gebildet, dessen Oberflächenspannung aus der Krümmung der Oberfläche mittels des Ophthalmometers ermittelt wurde. In denselben Elektrolyt tauchte die kapillare Ausflussspitze eines hohen, mit Quecksilber gefüllten Trichters. Wurde nun, während das Quecksilber staubförmig aus der Öffnung tropfte, der Tropfen mit dem Quecksilberinhalte des Trichters verbunden, so nahm seine Oberflächenspannung zu; dass sie sich auf ihrem Maximalwerte befand, ging daraus hervor, dass die Einschaltung sowohl positiver, wie negativer Potentialunterschiede zwischen den Trichter und den Tropfen eine Verringerung der Oberflächenspannung bewirkte.

Mit der Erkenntnis dieser Eigenschaft tropfender Elektroden aus Quecksilber war somit die Möglichkeit gegeben, Elektrolyte ohne Potentialänderung mit jedem Elektrometer zu verbinden, und das Problem, die einzelnen Potentialunterschiede zwischen Metallen und Elektrolyten zu bestimmen, war prinzipiell gelöst. Helmholtz selbst hat diese Anwendung nicht gemacht und auch nicht auf sie hingewiesen; dies geschah 1886 durch mich in der ersten Auflage dieses Lehrbuches und 1887 in einer besonderen Abhandlung<sup>1)</sup>. Seit dieser Zeit hat sich eine

---

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 583. 1887.

grössere Anzahl von Forschern diesem Gebiete zugewendet, wobei allerdings die Neuheit und Schwierigkeit desselben in den mancherlei Irrtümern zu Tage trat, welche bei dieser Gelegenheit begangen wurden. Die eingehende Mitteilung der letzteren und die Aufdeckung ihrer Quellen würde zu weit führen; ich werde mich daher begnügen, von den inzwischen erlangten Ergebnissen die wesentlicheren darzulegen.

13. **Anwendungen.** Die Theorie von Helmholtz ermöglicht mehrere Wege, das Problem der Messungen von Potentialunterschieden zwischen Metallen und Elektrolyten zu lösen. Man kann einmal den Potentialwert aufsuchen, welcher den Maximalwert der Oberflächenspannung des Quecksilbers in dem Elektrolyt ergibt; dieser Wert mit umgekehrtem Zeichen stellt die gesuchte Grösse, Quecksilber-Elektrolyt, dar. Dieser Weg ist für den Zweck, Potentialunterschiede zwischen verschiedenen Elektrolyten zu bestimmen, von Bichat und Blondlot<sup>1)</sup> benutzt worden. Er hat neben dem grossen Vorzug, dass er der von weiteren Voraussetzungen freieste ist, den Nachteil, dass in der Nähe des Maximums sich die Oberflächenspannung für grosse Potentialänderungen nur wenig ändert, dass also die Messungen gerade am entscheidenden Punkte ungenauer werden. Man kann diese Schwierigkeit dadurch beseitigen, dass man<sup>2)</sup> nicht das Potential für das Maximum der Oberflächenspannung aufsucht, sondern für einige in der Nähe des Maximums der Oberflächenspannung liegende Werte die beiden Potentiale, welche die gleiche Oberflächenspannung ergeben.

Macht man die Annahme, dass die Kurve der Oberflächenspannung auf beiden Seiten des Maximums symmetrisch ist, so ist der Mittelwert jedes zusammengehörigen Paares von Potentialen der gesuchte Wert. Inzwischen sind von Paschen<sup>3)</sup> Fälle beobachtet worden, wo die Kurve nicht symmetrisch ist. In diesem Falle werden die Mittelwerte verschiedener Paare nicht gleich sein, sondern bei der Annäherung an das Maximum sich in bestimmtem Sinne ändern. Man erhält dann den wahrscheinlichsten Wert durch eine kleine Extrapolation, die unbedenklich ist, da die Abweichungen von der Symmetrie nicht gering zu sein pflegen.

Graphisch zeigt sich das Verfahren folgendergestalt. Sei  $a b c \dots$  die Kurve der Oberflächenspannungen, indem die Potentiale als Abscissen gerechnet werden. Man bestimmt die Potentiale  $\alpha$  und  $\alpha'$ ,  $\beta$  und  $\beta'$ ,  $\gamma$  und  $\gamma'$ , bei welchen gleiche Oberflächenspannungen (die durch die

<sup>1)</sup> C. r. 100, 791. 1885.

<sup>2)</sup> Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 1, 588. 1887.

<sup>3)</sup> Wied. 43, 576. 1891.



Durchschnitte  $aa'$  etc. von Parallelen mit der Abscissenaxe bezeichnet werden) auftreten. Ist die Kurve symmetrisch, so liegen die Mittelpunkte der Sehnen  $aa'$ ,  $bb'$ ,  $cc'$  in einer senkrechten Geraden, deren Durchschnitt mit der Abscissenaxe den gesuchten Wert für das Potential

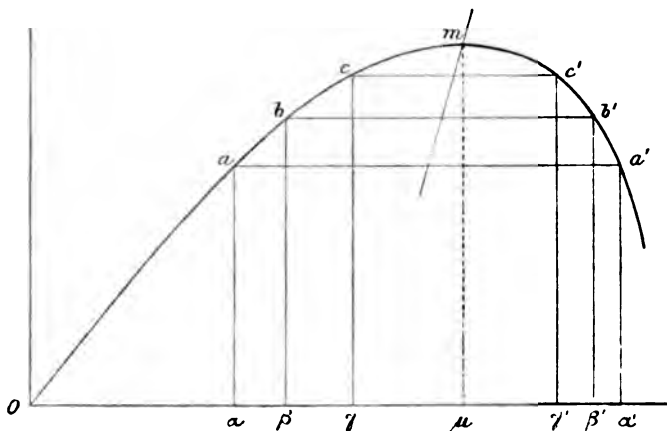


Fig. 62.

des Maximums ergibt. Ist die Kurve unsymmetrisch wie in der Figur, so bilden die Mittelpunkte der Sehnen eine Linie, die man bis zum Durchschnitt mit der Kurve der Oberflächenspannung bei  $m$  verlängert; die Abscisse dieses Punktes  $O\mu$  ist dann der gesuchte Wert für den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und dem Elektrolyt.

Ein zweites Verfahren, auf welches ich<sup>1)</sup> hingewiesen habe, liegt in der Anwendung der tropfenden Elektrode. Es hat den Vorzug, dass es einen bestimmten Potentialunterschied ergibt, der mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden kann, leidet aber unter dem Mangel, dass es eine vollständige Entladung der Tropfelektrode voraussetzt. Diese Voraussetzung, welche nach dem oben (S. 933) erwähnten Versuch von Helmholtz leicht realisierbar schien, ist, wie die späteren Untersuchungen ergaben, ausserordentlich schwer zu erfüllen. Ihre Nichterfüllung veranlasste bei ihrer unkritischen Anwendung<sup>2)</sup> Fehler von 0.5 Volt und mehr, und nach einer eingehenden Untersuchung der obwaltenden Verhältnisse konnte ich die Fehler nicht mehr als auf etwa 0.05 Volt einschränken. Später ist es Paschen gelungen<sup>3)</sup>, erheblich bessere

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 22, 70. 1886.

<sup>2)</sup> J. Moser, Wien. Anz. 1887, 232. Miesler Wien. Ak. Ber. 96, 983 u. 1321. 1887. Vgl. auch C. r. 108, 232 und 401. 1889.

<sup>3)</sup> Wied. 41, 42. 1890.

Tropfelektroden vermöge einer etwas abgeänderten Anordnung zu erhalten, doch liegen Gründe vor zu zweifeln, dass die von ihm angenommene absolute Vollkommenheit der Entladung wirklich stets erreicht worden war.

Paschens Abänderung besteht darin, dass die gläserne Ausflussspitze des Quecksilbertrichters nicht in die Flüssigkeit getaucht wird; die Flüssigkeit wird vielmehr an die Stelle gebracht, wo der anfangs als Cylinder austretende Strahl eben anfängt sich in Tropfen aufzulösen. Man kann die Einstellung daran erkennen, dass bei noch etwas tieferer Senkung der Flüssigkeitsoberfläche die Leitung unterbrochen ist. Fig. 63 zeigt die leicht verständliche Einrichtung. Die Höhe des Trichters muss grösser als 100 cm sein; Paschen benutzt Röhren von 200 cm, die Öffnung der Ausflussspitze beträgt 0.002 bis 0.005 cm.

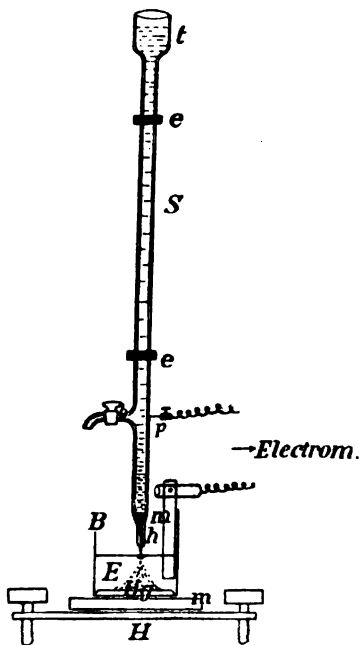


Fig. 63.

Ein drittes Verfahren beruht endlich auf der Benutzung der Ströme, welche beim Dehnen einer Doppelschicht entstehen. Diese Ströme lassen zunächst die Lage der Doppelschicht erkennen, indem bei der Vergrößerung der Oberfläche die Elektrizität dem Quecksilber zufließen

wird, welche vorher sich dort befunden hatte, um an der neuen Oberfläche den gleichen Zustand herzustellen. Ändert man nun den Potentialunterschied an der Quecksilberfläche, in dem Sinne, dass er kleiner wird, so wird bei einer gleichen Dehnung der Strom geringer werden und schliesslich verschwinden, wenn der Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Elektrolyt Null geworden, und die Doppelschicht verschwunden ist. Bei weiterer Änderung des Potentialunterschiedes in gleichem Sinne muss schliesslich die Dehnung der Fläche einen Strom in umgekehrter Richtung geben.

Das Verfahren ist von Pellat<sup>1)</sup> angegeben worden; er fand mittels desselben die Potentialdifferenz Quecksilber-Schwefelsäure gleich 0.97 V, übereinstimmend mit dem aus Lippmanns Kurve folgenden Wert.

<sup>1)</sup> Cr. r. 104, 1099. 1887.

**14. Zahlenwerte.** Die Helmholtzsche Theorie der Doppelschichten ist von verschiedenen Seiten in Zweifel gezogen worden, doch nach den vorliegenden Äusserungen weniger, weil bestimmte Gründe gegen ihre Annahme vorlagen, als aus einer gewissen Ängstlichkeit, welche jedesmal aufzutreten scheint, wenn in einem Gebiet, das bislang von unklaren Vorstellungen oder vielmehr Wendungen erfüllt war, die zu nichts verpflichten und nirgend zu bestimmten, zahlenmässigen Schlüssen führen, eine scharf präzierte Anschauung auftritt, die das Gebiet der Möglichkeit in bestimmter Weise einschränkt. Denn giebt man die Existenz von Potentialunterschieden in zwei sich berührenden Leitern zu, so ist damit die Existenz der Doppelschicht mit Notwendigkeit gegeben; ihre Ablehnung ist mit einer Ungültigkeitserklärung der Gesetze der Elektrizitätslehre identisch. Die in den vorigen Paragraphen auseinandergesetzten Folgerungen beruhen aber nur auf der Annahme des Vorhandenseins der Doppelschichten; die weitere, allerdings vollkommen naturgemässe und in ihren Konsequenzen sich der Erfahrung anschliessende Annahme, dass die Ladung der Doppelschicht auf seiten des Elektrolyts durch die Ionen desselben gebildet ist, hat keinen Einfluss auf jene Schlüsse, sondern gewährt nur die wünschenswerte Anschauung für die physikalische Möglichkeit der Bildung einer Doppelschicht. Im übrigen ist diese zweite Annahme eine Konsequenz des Faradayschen Gesetzes, dass keine Elektrizitätsbewegung in Elektrolyten ohne entsprechende Ionenbewegung möglich ist, und somit gleichfalls gegen wissenschaftliche Zweifel, wenigstens auf dem Gebiete unserer gegenwärtigen Kenntnisse, gesichert.

Indessen ist es doch eine Frage von grösstem Interesse, wieweit die sehr bestimmten Schlüsse, welche die Helmholtzsche Theorie zu ziehen gestattet, mit der Erfahrung im Einklang sind, und wieweit somit die dieser Theorie zur Grundlage dienenden einfachen Voraussetzungen sich in der Wirklichkeit realisiert finden. Das Ergebnis dieser Prüfung ist ein durchaus günstiges.

Die erste Frage ist die, ob die nach den oben angegebenen drei Methoden erhaltenen Ergebnisse für den Potentialunterschied Quecksilber-Elektrolyt übereinstimmen. Der Vergleich ist nach den gegenwärtig vorliegenden Arbeiten in einigem Umfange nur für die beiden ersten Methoden zu führen, da Pellat bisher keine ausführlicheren Messungen nach der seinen veröffentlicht hat.

Des vorläufigen Versuches, welchen König für Helmholtz ausführte, ist bereits gedacht worden; er ergab eine Bestätigung für die Annahme der Gleichheit, eine Prüfung der Fehlergrenze ist aber nicht vorgenommen

worden. Als später durch meine Versuche sich die grosse Schwierigkeit ergab, eine einigermaßen vollständige Entladung der Tropfelektrode zu bewerkstelligen, konnte es sich zunächst nur um die Frage handeln, ob die durch Tropfelektroden erhaltenen Zahlen zu den aus den Oberflächenspannungen gewonnenen so verhielten, dass sie stets kleiner waren, als diese und sich mit wachsender Vollkommenheit der Elektroden der Gleichheit näherten. Diese Forderung der Theorie bestätigte sich; alle mittels Tropfelektroden erhaltenen Zahlen blieben hinter denen aus der Oberflächenspannung zurück, und die Differenz liess sich bis auf 0.03 Volt in günstigen Fällen einschränken, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

| Elektrolyt                                         | Tropfelektrode | Oberflächen-<br>spannung | Unterschied |
|----------------------------------------------------|----------------|--------------------------|-------------|
| H <sup>+</sup> SO <sup>4</sup> = 2 l               | 0.813          | 0.862                    | 0.049       |
| „ = 20 l                                           | 0.781          | 0.860                    | 0.079       |
| „ = 200 l                                          | 0.783          | 0.888                    | 0.105       |
| H <sup>+</sup> PO <sup>4</sup> = 3 l               | 0.795          | 0.849                    | 0.054       |
| „ = 30 l                                           | 0.783          | 0.883                    | 0.100       |
| „ = 300 l                                          | 0.788          | 0.910                    | 0.122       |
| C <sup>+</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> = 2 l | 0.820          | 0.854                    | 0.034       |
| „ = 20 l                                           | 0.758          | 0.814                    | 0.056       |
| „ = 200 l                                          | 0.742          | 0.825                    | 0.083       |
| ACl = 1 l                                          | 0.529          | 0.572                    | 0.043       |
| „ = 10 l                                           | 0.525          | 0.576                    | 0.051       |
| „ = 100 l                                          | 0.553          | 0.630                    | 0.077       |
| HBr = 1 l                                          | 0.459          | 0.497                    | 0.038       |
| „ = 10 l                                           | 0.470          | 0.517                    | 0.047       |
| „ = 100 l                                          | 0.488          | 0.540                    | 0.052       |
| HJ = 1 l                                           | 0.382          | 0.415                    | 0.031       |
| „ = 10 l                                           | 0.393          | 0.425                    | 0.032       |

Mittels seiner verbesserten Tropfelektrode erhielt dann Paschen wesentlich bessere Annäherungen, die in vielen Fällen eine Gleichheit der Werte im Gebiet der übrigen Messungsfehler ergaben. Ich gebe folgende Tabelle wieder:

| Elektrolyt   | Kapillarelektrom. | U-Rohr | Tropfelektrode |
|--------------|-------------------|--------|----------------|
| HCl = 1 l    | 0.561             | 0.563  | 0.561          |
| „ = 10 l     | 0.553             | 0.554  | 0.552          |
| „ = 100 l    | 0.622             | 0.585  | 0.586          |
| NaCl = 10 l  | 0.560             | 0.558  | 0.557          |
| HBr = 0.98 l | 0.501             | 0.489  | 0.490          |
| „ = 10 l     | 0.494             | 0.494  | 0.493          |
| „ = 100 l    | 0.528             | 0.496  | 0.496          |
| „ = 0.40 l   | 0.474             | 0.472  | 0.473          |

| Elektrolyt | Kapillarelektrom. | U-Rohr | Tropfelektrode |
|------------|-------------------|--------|----------------|
| KBr — 1 l  | 0.488             | 0.476  | 0.483          |
| „ — 10 l   | 0.494             | 0.494  | 0.493          |
| „ — 100 l  | 0.509             | 0.500  | 0.505          |
| HJ — 10 l  | 0.486             | 0.412  | 0.410          |
| KJ — 10 l  | 0.426             | 0.412  | 0.412.         |

Die Zahlen der ersten Spalte sind mittels des Kapillarelektrometers nach der Methode der gleichen Einstellungen erhalten; sie zeigen die grössten Abweichungen von den anderen, wohl infolge der Schwierigkeit, in der engen Kapillare die Lösung von gleicher Konzentration wie ausserhalb zu halten. Die Zahlen unter der Überschrift U-Rohr sind mittels eines Kapillarelektrometers anderer Form gemessen worden, dessen Kapillare 0.3 cm weit war und daher eine leichte Ausgleicheung der Lösung ermöglichte. Die Zahlen der letzten Spalte sind mittels der S. 936 beschriebenen „Strahlelektrode“ gefunden. Die Übereinstimmung dieser beiden Reihen lässt nichts zu wünschen übrig.

Auch sei bemerkt, dass die Potentialdifferenzen bei gleich starken Lösungen der Säure und ihrer Salze gleich gefunden worden sind, so dass sie sich nur vom Anion und von der Konzentration abhängig zeigen. Die Bedeutung dieses Ergebnisses wird später dargelegt werden.

**15. Das Maximum der Oberflächenspannung.** Eine weitere Schlussfolgerung aus der Helmholtzschen Theorie ist die, dass das Maximum der Oberflächenspannung, welches man am Quecksilber bei geeigneter Polarisierung beobachtet, von der Natur des Elektrolyts im wesentlichen unabhängig sein muss. Denn dieses Maximum ist die eigene Oberflächenspannung des Quecksilbers, wenn es von der Wirkung der Doppelschicht frei ist. Dieselbe ist noch als gemeinsame Oberflächenspannung an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten Quecksilber-Elektrolyt von der Natur des letzteren abhängig, jedoch voraussichtlich in sekundärer Weise.

Eine Prüfung, wieweit das Maximum bei verschiedenen Elektrolyten übereinstimmt, habe ich<sup>1)</sup> in der Weise vorgenommen, dass ich ein Kapillarelektrometer mit ziemlich weiter Kapillare mit einem geteilten Rohr versah, welches durch einen seitlichen Absatz mit einem beweglichen Quecksilbergefäss mittels Gummischlauches verbunden war. Durch Heben oder Senken des Quecksilbergefässes wurde der Meniskus an eine bestimmte, durch das Mikroskop beobachtete Stelle der Kapillare gebracht und nun durch Einschaltung einer geeigneten Potentialdifferenz zwischen beide Quecksilbermassen des Elektrometers unter entsprechender

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 598. 1886.

Änderung des Quecksilberdruckes das Maximum aufgesucht. Die am geteilten Rohre abgelesene Druckhöhe B ist dann dem Maximum der Oberflächenspannung proportional. Folgende Zahlen wurden erhalten:

| Elektrolyt                           | A   | B   | e    | B'  | e'   |
|--------------------------------------|-----|-----|------|-----|------|
| H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> — 2 l | 485 | 640 | 0.87 | 573 | 0.37 |
| „ — 20 l                             | 489 | 640 | 0.88 | 598 | 0.38 |
| „ — 200 l                            | 502 | 642 | 0.89 | 604 | 0.39 |
| H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> — 3 l | 504 | 639 | 0.90 | 606 | 0.40 |
| „ — 30 l                             | 510 | 641 | 0.90 | 608 | 0.40 |
| „ — 300 l                            | 524 | 642 | 0.91 | 615 | 0.41 |
| HCl — 1 l                            | 547 | 638 | 0.59 | 579 | 0.09 |
| „ — 10 l                             | 561 | 642 | 0.59 | 589 | 0.09 |
| „ — 100 l                            | 564 | 644 | 0.62 | 605 | 0.12 |
| HBr — 10 l                           | 534 | 639 | 0.51 | 547 | 0.01 |
| „ — 100 l                            | 547 | 644 | 0.53 | 580 | 0.03 |

Unter A stehen die den „natürlichen“ Oberflächenspannungen proportionalen Druckhöhen in Millimetern, d. h. die Werte, welche sich ohne Einschaltung elektromotorischer Kräfte ergaben; sie schwanken von 485 bis 564. Unter B sind die dem Maximum entsprechenden Druckhöhen verzeichnet; ihre äussersten Grenzen sind 638 und 644, also noch nicht ein Prozent abweichend, während die Zahlen unter A um 17 Prozent verschieden sind. Die von dem Einflusse der Doppelschicht befreiten Oberflächenspannungen sind also in der That nahezu unabhängig von der Natur des Elektrolyts. Die Zahlen unter e geben die zur Erreichung des Maximums erforderliche elektromotorische Kraft in Volt an.

Dagegen bestätigte sich durch meine Messungen nicht eine von Lippmann<sup>1)</sup> gemachte Annahme, dass die Oberflächenspannung nur eine Funktion des Potentialunterschiedes an der Grenzfläche sei. Unter B' sind die Einstellungen verzeichnet, die bei den unter e' angegebenen elektromotorischen Kräften beobachtet wurden. Diese sind so gewählt, dass sie um 0.5 V von dem Potential entfernt sind, welches das Maximum ergeben hatte; die Zahlen unter B' entsprechen somit dem konstanten Potentialunterschiede von 0.5 V an der Grenzfläche. Wie man sieht, schwanken sie von 547 bis 615, und die Differenzen gegen die Maximalwerte liegen zwischen 27 und 92; der Einfluss einer und derselben Potentialdifferenz kann also im Verhältnis von mehr als 1:3 mit der Natur des Elektrolyts wechseln.

Dies Ergebnis ist leicht verständlich. Die gleiche Potentialdifferenz bedingt in der Doppelschicht keineswegs gleiche Elektrizitätsmengen,

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 12, 265. 1877.

sondern solche, welche der Dielektrizitätskonstante direkt und der Entfernung umgekehrt proportional sind. Die Verminderung der Oberflächenspannung hängt aber (vgl. S. 928) von der Elektrizitätsmenge in der Fläche, nicht vom Potentialunterschiede ab, und muss somit gleichfalls mit dem Bruch  $\frac{\text{Dielektrizitätskonstante}}{\text{Entfernung}}$  sich ändern, welcher

bei den aus verschiedenen Anionen gebildeten negativen Belegungen der Doppelschichten naturgemäss verschieden zu erwarten ist.

Die Gleichheit des Maximums der Oberflächenspannung ist später von Paschen<sup>1)</sup> bestätigt worden.

In anderer Weise hat Gouy<sup>2)</sup> eine noch weiter gehende Bestätigung gefunden. Er stellte Kapillarelektrometer mit flüssigen Amalgamen von Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismut, Silber und Gold von 0.1 Prozent Gehalt her, liess sie in verdünnte Schwefelsäure tauchen und verband diese durch einen Heber mit einem zweiten Gefäss voll verdünnter Schwefelsäure, auf dessen Boden reines Quecksilber lag. Das Amalgam des Elektrometers und das Quecksilber des zweiten Gefässes standen durch Platindrähte mit einem Quadrantelektrometer in Verbindung, und ein beliebiges Potential konnte eingeschaltet werden. Jedesmal, wenn das Quadrantelektrometer dieselbe Potentialdifferenz anzeigte, hatte auch das Kapillarelektrometer die gleiche Einstellung; dabei mussten, um den gleichen Ausschlag des Quadrantelektrometers hervorzubringen, sehr verschiedene Potentiale eingeschaltet werden, um das der Kette Amalgam-Schwefelsäure-Quecksilber zu kompensieren, welche unter diesen Versuchsumständen gebildet wurde. Die Polarisation der Amalgame war stets kathodisch, es waren also in allen Fällen die gleichen Ionen zur Bildung der Doppelschicht verwendet.

Aus diesen Versuchen lässt sich weiter ein wichtiger Schluss ziehen. Ist die Oberflächenspannung bei gleichem Potentialunterschiede der beiden Metalle stets gleich, so sind auch beim Maximum der Oberflächenspannung die Potentiale der verschiedenen Metalle (Quecksilber und Amalgame) gleich, d. h. Quecksilber und die genannten Amalgame bedingen bei ihrer Verbindung durch Platin, also auch nach dem Voltaschen Gesetz bei unmittelbarer Berührung keine Berührungselektrizität.

Es muss bemerkt werden, dass bei der Anwendung eines Amalgams aus 1 Teil Zinn-Blei-Kadmiumlegierung und 4 Teilen Quecksilber sich das Maximum bei einer Potentialverschiedenheit von 0.15 V ergab,

<sup>1)</sup> Wied. 39, 51. 1890.

<sup>2)</sup> C. r. 114, 22. 1892.

indessen teilt Gouy dies Ergebnis nur als ein vorläufiges mit, da seine Versuche noch nicht abgeschlossen seien.

In einer späteren Arbeit giebt Gouy<sup>1)</sup> an, dass er das Maximum der Oberflächenspannung bei verschiedenen Elektrolyten nicht gleich gefunden habe. Die meisten Sauerstoffsalze, Kalilauge, Schwefelsäure u. dergl. geben übereinstimmende Maxima, dagegen hat er zunehmend geringere für Chloride, Bromide, Rhodanide, Jodide und Sulfide erhalten. Der kathodische Teil der Kurve der Oberflächenspannungen fiel bis zur Nähe des Maximums bei allen Elektrolyten gleich aus; der anodische Teil war dagegen, wie zu erwarten, wesentlich verschieden.

Beide Ergebnisse sind von Berget<sup>2)</sup> in Zweifel gezogen worden; Gouy hat sie aufrecht erhalten<sup>3)</sup>, und zwar machen seine Mitteilungen wegen ihrer umfassenderen Beschaffenheit den Eindruck grösserer Zuverlässigkeit. Einen Widerspruch mit der Theorie von Helmholtz enthalten seine Resultate nicht, wie er meint, denn die Theorie verlangt nur, dass die elektrischen Einflüsse auf die Oberflächenspannung beim Maximum Null sind; dass auch die von der Beschaffenheit der benetzenden Flüssigkeit abgesehen von elektrischen Wirkungen abhängigen Einflüsse die gleichen bei allen Elektrolyten sein sollen, verlangt die Helmholtzsche Theorie nicht. Ohnedies bleiben die Unterschiede innerhalb ziemlich enger Grenzen auch für sehr verschiedene Flüssigkeiten und charakterisieren sich dadurch als sekundär<sup>4)</sup>.

Es ist bemerkenswert, dass die Verminderungen des Maximums nur bei solchen Lösungen messbar auftreten, in welchen die Konzentration der Quecksilberionen sehr gering und der natürliche Potentialunterschied stark vermindert ist. Die Reihenfolge jener Einflüsse ist identisch mit der Reihenfolge der Potentialunterschiede, welche Quecksilber in Schwefelsäure gegen Quecksilber in den fraglichen Elektrolyten zeigt.

**16. Besondere Fälle.** Wenn Quecksilber in eine Lösung von Mercuronitrat tropft, so zeigt es keinen Potentialunterschied gegen das unten angesammelte ruhende Quecksilber. Daraus schloss Pellat<sup>5)</sup>, dass zwischen Quecksilber und Mercuronitrat kein Potentialunterschied bestehe. Das

<sup>1)</sup> C. r. 114, 211. 1892.

<sup>2)</sup> C. r. 114, 531. 1892.

<sup>3)</sup> C. r. 114, 657. 1892.

<sup>4)</sup> Ich habe mich inzwischen durch eigene Versuche überzeugt, dass Gouy vollkommen Recht hat; die maximalen Oberflächenspannungen sind wirklich in den von ihm angegebenen Fällen geringer, als gewöhnlich; auch fand ich seine Werte der Reihenfolge und Grösse nach durchaus bestätigt.

<sup>5)</sup> C. r. 108, 667. 1889.



gleiche ergab sich bei Zink- und Kupferamalgam in den Lösungen ihrer Salze.

Paschen<sup>1)</sup> fand, dass im gleichen Falle die Oberflächenspannung nicht geändert werden konnte, denn das Quecksilber im Kapillarelektrometer bewegte sich nicht, wenn positive oder negative Potentiale angelegt wurden. Er schloss daraus gleichfalls, dass keine Potentialdifferenz zwischen beiden bestände. Offenbar ist hier der Schluss unzulässig, denn wenn die Potentialdifferenz Null und somit keine Doppelschicht vorhanden wäre, so müsste die Einschaltung jeder elektromotorischen Kraft die Oberflächenspannung verringert haben. Statt dessen erwies sich, dass der Wert der Oberflächenspannung schon für sich auffallend gering und gegen Änderungen des Potentials unempfindlich war.

Der einzige Schluss, welchen man aus diesem Versuch ziehen kann, ist, dass irgend eine bestimmte Potentialdifferenz allerdings besteht, dass diese aber durch Anlegen irgend welcher äusseren Potentialunterschiede nicht geändert werden kann. In der That ist Quecksilber in Merkuronitrat eine umkehrbare Elektrode (S. 816); durch Merkuronitrat zwischen zwei Quecksilberelektroden geht der schwächste Strom ungehindert durch, indem die Quecksilberionen frei in das Metall oder aus demselben gehen können. Schwefelsäure zwischen Quecksilberelektroden verhält sich ganz anders; bei Anwendung geringer Potentialunterschiede erfolgt nur ein kurzdauernder Ladungsstrom, und darauf isoliert die Elektrode, d. h. es kann keine Elektrizität von ihr zur Flüssigkeit gehen und umgekehrt. Ist es demnach nicht möglich, den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Merkuronitrat zu ändern, indem jede Erhöhung des Potentials den sofortigen Abfluss, jede Erniedrigung den Zufluss positiver Elektrizität zum Quecksilber mittels der ein- oder austretenden Ionen bewirkt, so muss auch nach dem ersten Gesetz von Lippmann die Oberflächenspannung konstant bleiben.

Was den Versuch von Pellat anlangt, so ist sein Ergebnis gleichfalls eine Folge des freien Verkehrs der Elektrizitätsmengen zwischen Elektrolyt und Quecksilber mittels der Ionen. Die Entstehung der Ströme durch Dehnung der Doppelschicht beruht nach der S. 929 gegebenen Darlegung nur auf dem Umstande, dass die zur Herstellung der normalen Potentialdifferenz an der neugebildeten Oberfläche erforderlichen Elektrizitätsmengen nicht durch die Doppelschicht treten können, sondern von aussen geliefert werden müssen, widrigenfalls die Potentialdifferenz sich eben nicht bilden kann. Liegt aber, wie in diesem

---

<sup>1)</sup> Wied. 39, 56. 1890; ib. 40, 51. 1890.

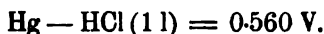
Falle, die Möglichkeit vor, dass die Elektrizität die Doppelschicht ohne Schwierigkeit durchtritt, was eben durch die Unpolarisierbarkeit der Kombination angezeigt wird, so fällt die Ursache der Strombildung weg, und die Tropfelektrode zeigt keine Potentialdifferenz an, da jede Abweichung von normalem Wert sofort mittels der durch die Doppelschicht hindurch tretenden Ionen ausgeglichen wird.

Diese an sich überaus einfachen Betrachtungen mussten hier etwas ausführlicher mitgeteilt werden, da die erwähnten Erscheinungen die Quelle einer ganzen Anzahl von missverständlichen Auffassungen gewesen sind.

Nicht ganz so liegt der Fall bei dem Zinkamalga. Eine Säurelösung zwischen Zinkelektroden bildet allerdings auch ein fast unpolarisierbares System<sup>1)</sup>, so dass die eben angestellten Überlegungen ihre Bedeutung behalten. Paschen<sup>2)</sup> hat ferner wahrscheinlich gemacht, dass hierzu eine ausserordentlich schnelle freiwillige Ladung der Zinkelektrode kommt, so dass die besten Tropfelektroden mit Zinkamalga sich nur sehr unvollkommen entladen. Doch kommt schliesslich auch diese Annahme wesentlich auf dasselbe heraus, da die freiwillige Ladung eben eine Ladung durch die Doppelschicht hindurch ist. Sowie aber eine solche möglich ist, verlieren die auf der isolierenden Wirkung der Doppelschicht beruhenden Methoden, den Potentialunterschied zu bestimmen, ihre Gültigkeit.

17. **Anwendung der gefundenen Zahlen.** Zur Bestimmung der absoluten Potentialunterschiede zwischen den Metallen und Elektrolyten lässt sich jede einzelne der vorhergehenden Bestimmungen benutzen, indem die Messungen der elektromotorischen Kräfte Voltascher Ketten für  $n$  Metalle in den entsprechenden Elektrolyten  $n - 1$  Gleichungen zwischen den einzelnen Potentialunterschieden liefert, welche durch eine einzige weitere Gleichung sämtlich lösbar werden.

Als solchen Ausgangswert wähle ich den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und normaler Salzsäure, resp. Chlornatrium, welches von mir nach der Methode der Oberflächenspannung gleich 0.572 V, von Paschen nach verschiedenen Methoden gleich 0.557 bis 0.563 gefunden worden ist; als vorläufiger Mittelwert sei 0.560 angenommen, und wir haben



Der Grund, diesen Wert statt des vielfach zu rund 1.00 V bestimmten Potentialunterschiedes zwischen Quecksilber und Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Le Blanc, Ztschr. f. ph. Ch. 8, 326. 1891.

<sup>2)</sup> Wied. 43, 572. 1891.

anzunehmen, liegt darin, dass der letztere Wert keine bestimmt definierbare Grösse, da er von der (meist unwägbare geringen) Menge Quecksilber abhängig ist, welche sich in der Schwefelsäure gelöst befindet. Denn nach den Darlegungen auf S. 852 kann kein Metall mit einem fremden Elektrolyt in Berührung kommen, ohne dass es Ionen, wenn auch in noch so geringem Betrage, in diesen entsendet. Dazu kommt, dass in der That in Schwefelsäure, welche aufgelösten Sauerstoff enthält, Quecksilber sich langsam auflöst. So beobachtet man denn auch regelmässig, dass der Nullpunkt eines Kapillarelektrometers sich in den ersten Tagen nach seiner Herstellung merklich ändert und erst nach einiger Zeit konstant wird. Dies geschieht, nachdem sich eine so grosse Menge Quecksilber gelöst hat, dass die ferner langsam in Lösung gehenden Mengen keinen wesentlichen Einfluss auf den Potentialunterschied mehr ausüben; der absolute Betrag dieser Mengen ist dabei immer sehr gering.

Bei Salzsäure und anderen Chloriden ist dies auch der Fall; einerseits geht aber der Angriff weit schneller vor sich, und andererseits ist bei der ausserordentlich geringen Löslichkeit des Quecksilberchlorürs, zumal in den Lösungen anderer Chloride, der Sättigungszustand in kürzester Frist erreicht, über welchen hinaus eine Vermehrung der Kalomelmenge keine Änderung der Konzentration der Quecksilberionen, und demnach keine Änderung des Potentialunterschiedes mehr bedingt. Wir haben es also hier in der That mit einem gut definierten Zustande zu thun, auf welchen weitere Rechnungen bezogen werden können, ohne dass die Gefahr erheblicher Irrtümer vorliegt.

Übrigens würden auch bei Benutzung des Potentialunterschiedes Quecksilber-Schwefelsäure keine Fehler begangen werden, welche einige Hundertstel Volt übersteigen. Denn dieser Wert ist ziemlich übereinstimmend für Schwefelsäure (1:6) gleich ein Volt gefunden worden, und der Unterschied beträgt gegen Salzsäure daher 0.44 V. Nun ist dies auch sehr nahe die elektromotorische Kraft eines Elements Quecksilber, Kalomel, Merkurosulfat, Quecksilber, denn das Clark-Element mit Zink hat (S. 814) 1.434, das Kalomel-Element mit Zink hat bei entsprechender Konzentration der Chlorzinklösung 1.03 Volt, der Unterschied von 0.40 V stimmt genügend mit jenem Unterschiede von 0.44 V überein.

Für die Zukunft würde es sich demgemäss empfehlen, alle elektromotorischen Kräfte von Metallen in irgendwelchen Elektrolyten auf die Elektrode Quecksilber, Kalomel, Chlorkalium (in normaler Lösung, 74.6 g im Liter) zu beziehen. Chlorkalium ist als Elektrolyt deshalb besonders

bequem, weil seine Ionen fast völlig gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben, wodurch die elektromotorische Kraft der Diffusionsströme bei Berührung mit anderen Elektrolyten möglichst gering wird.

18. **Potentialunterschiede zwischen Metallen und Elektrolyten.** Die zwischen Metallen und Elektrolyten bestehenden Potentialunterschiede hängen gemäss den Auseinandersetzungen auf S. 851 von dem Lösungsdruck des Metalls einerseits, vom osmotischen Gegendruck der Ionen andererseits ab, und haben demnach nur einen bestimmten Wert, wenn man den letzteren angiebt. Es erscheint am angemessensten, den der Konzentration von einem Gramm-Atomgewicht des Metalls im Liter entsprechenden osmotischen Druck von 22 Atm. als normalen osmotischen Druck anzunehmen, und daher die Zahlen auf den Zustand zu beziehen, in welchem sich die Metalle befinden, wenn sie von normalen Lösungen eines ihrer normal dissociierten Salze umgeben sind. Zwar enthalten solche Lösungen nicht die vorausgesetzte Menge von Ionen, sondern entsprechend der unvollständigen Dissociation nur etwa 80 Prozent dieser Menge. Die dafür anzubringende Korrektur ist aber geringfügig; sie beträgt, wie man sich durch die Rechnung leicht überzeugen kann, höchstens 0.006 V und kommt für die meisten Zwecke nicht in Betracht.

Die so definierte und eventuell korrigierte Potentialdifferenz ist nun eine charakteristische Konstante des Metalls, da sie von der Natur des Anions unabhängig ist. Über ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht viel bekannt. Sie wird allgemein mit steigender Temperatur kleiner; an späterer Stelle werden die hierüber bekannten Thatsachen zusammengestellt werden.

Die Werte, wie sie sich aus den früher angegebenen Messungen von F. Braun, A. Wright u. a. ergeben, sind für eine Anzahl der wichtigsten Metalle die folgenden:

|             |        |
|-------------|--------|
| Magnesium   | + 1.22 |
| Zink        | + 0.51 |
| Aluminium   | + 0.22 |
| Kadmium     | + 0.19 |
| Eisen       | + 0.06 |
| Blei        | — 0.10 |
| Kupfer      | — 0.60 |
| Quecksilber | — 0.99 |
| Silber      | — 1.01 |

Die Zahlen sind vom Metall zum Elektrolyt gerechnet, so dass das Potential des Metalls gleich Null gesetzt ist. Das positive Zeichen beim Zink bedeutet also, dass der Elektrolyt gegen das Zink positiv ist;

zählt man umgekehrt vom Elektrolyt, so würde Zink negativ zu rechnen sein.

Die Werte sind zum Teil noch mit Unsicherheiten von einigen Hundertsteln Volt behaftet, doch sind wohl grössere Fehler ausgeschlossen.

Diese Reihe, deren Vervollständigung die Aufgabe der elektrochemischen Forschung in ähnlichem Grade werden muss, wie die Bestimmung der Atomgewichte die der Stöchiometrie ist, stellt die auf exakte wissenschaftliche Form gebrachte chemische „Spannungsreihe“ der Metalle dar, da nach dem früher dargelegten die elektromotorischen Kräfte das Mass der chemischen Kräfte, d. h. der Intensitätsgrössen der chemischen Energie sind. Die ersten Messungen, durch welche diese charakteristischen Zahlen ihrer Grössenordnung und ihrem ungefähren Betrage nach festgelegt wurden, sind von mir 1886 nach der damals noch nicht ausgebildeten Methode der Tropfelektroden ausgeführt und in der ersten Auflage dieses Lehrbuches<sup>1)</sup> veröffentlicht worden; sie enthalten noch Fehler von 0.2 V. In einer 1887 veröffentlichten Arbeit<sup>2)</sup> habe ich dann nach inzwischen erfolgtem eingehenderen Studium der Tropfelektroden Werte mitgeteilt, welche im wesentlichen richtig sind und von der Wahrheit nur um einige Hundertstel Volt abweichen; auch sind daselbst die noch nachgebliebenen Fehler mittels der Methode der Oberflächenspannung bestimmt worden.

Freilich fehlte mir damals das Hilfsmittel der Theorie der freien Ionen zur Aufklärung der gefundenen Zahlen<sup>3)</sup> und damit die Möglichkeit, die ganze Allgemeinheit ihrer Bedeutung zu erkennen.

Betrachtet man die gefundenen Werte, so fällt, als charakteristische Eigentümlichkeit, der Zeichenwechsel zwischen Eisen und Blei auf, welcher die Metalle in die beiden Gruppen der aus Säuren Wasserstoff entwickeln und derjenigen teilt, welche dazu nicht fähig sind. Das positive Zeichen bedeutet im Lichte der früher dargelegten Theorie (S. 851) von Nernst, dass der Lösungsdruck des Metalls grösser ist, als der osmotische Gegendruck der in der Lösung befindlichen Metallionen, das negative Zeichen bedeutet das Umgekehrte. Denn im ersten Falle treten aus dem Metalle Ionen in die Lösung über, indem sie positive Elektrizitätsmengen mitnehmen, bis durch die nachbleibende negative Ladung und die entsprechende elektrostatische Anziehung ein Gleichgewicht

<sup>1)</sup> Bd. II, S. 491.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 1, 583. 1887

<sup>3)</sup> Die erste Abhandlung von Arrhenius über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe erschien in denselben Hefte der Ztschr. f. ph. Ch., in welchem meine Abhandlung abgedruckt war.

eintritt, im zweiten Falle überwiegt umgekehrt der osmotische Druck der Ionen, und ein Teil derselben vereinigt sich mit dem Metall unter Abgabe der positiven Ladungen an die Elektrode.

19. **Zahlenwerte der osmotischen Drucke.** Aus den im vorigen Paragraphen angegebenen Zahlen kann man nach Massgabe der S. 852 gegebenen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \left( \ln \frac{P}{p} - 1 \right)$$

den Lösungsdruck  $P$  des Metalles bei  $17^\circ$  in Rücksicht auf den oben vorausgesetzten Wert von  $p = 22$  Atmosphären berechnen. Wir erhalten

$$\log P = \frac{\pi n_e}{0.058} + \log p + 0.434$$

und daraus unter Berücksichtigung des Vorzeichens von  $\pi$

| $P$ (Atmosphären) |            |
|-------------------|------------|
| Magnesium         | $10^{44}$  |
| Zink              | $10^{18}$  |
| Aluminium         | $10^{18}$  |
| Kadmium           | $10^7$     |
| Eisen             | $10^3$     |
| Blei              | $10^{-3}$  |
| Kupfer            | $10^{-10}$ |
| Quecksilber       | $10^{-15}$ |
| Silber            | $10^{-15}$ |

Wie man sieht, handelt es sich um ungeheure Zahlen, sowohl nach der oberen, wie nach der unteren Seite. Die Koeffizienten, mit denen die Potenzen von 10 zu multiplizieren sind, habe ich nicht angegeben, da ihre Berechnung auf Grund der vorhandenen Daten zu ungenau ausfallen müsste; sie liegen zwischen 0.5 und 5.

Dass nun die Metalle mit starkem positivem Lösungsdruck Säuren zersetzen können, liegt daran, dass die durch ihren Übergang in Ionen freiwerdende Energie ausreichend ist, die zur Umwandlung der Wasserstoffionen in gewöhnlichen Wasserstoff erforderliche Arbeit zu leisten. Aus den S. 897 erwähnten Messungen über die elektromotorische Stellung des Wasserstoffs geht hervor, dass dieser gegen Zink in verdünnten Säuren einen Potentialunterschied von 0.76 V zeigt; der Potentialunterschied zwischen einer mit Wasserstoff beladenen Palladiumplatte und verdünnter Schwefelsäure beträgt daher — 0.25 V und liegt zwischen Blei und Kupfer. Der elektrolytische Lösungsdruck des Wasserstoffs ergibt sich hieraus, wenn wir die Zahl als für eine normale Säurelösung gültig ansehen, zu  $10^{-4}$  oder rund 0.01 Atmosphären.

**20. Elektrothermische Wirkungen zwischen Metallen und Elektrolyten.** Die vorstehend berechneten Zahlenwerte für die einzelnen Potentialunterschiede zwischen Metallen und Elektrolyten beruhen allein auf den Erscheinungen der Oberflächenspannung des Quecksilbers und der Theorie, welche Helmholtz von ihnen gegeben hat. Wiewohl diese Theorie vielfache und schlagende Übereinstimmungen ihrer Konsequenzen mit den Thatsachen aufzuweisen hat, so ist es doch bei der grossen Wichtigkeit der Frage und der weitreichenden Beschaffenheit der Schlüsse, die auf ihre Ergebnisse gegründet sind, in hohem Masse wünschenswert, auf anderen Wegen die erhaltenen Zahlen zu kontrollieren.

Man könnte nun hoffen, aus den thermoelektrischen und den elektrothermischen Vorgängen an den Grenzflächen der Elektrolyte mit den Elektroden nach Analogie des S. 916 angegebenen Verfahrens die dort vorhandenen Potentialunterschiede zu messen. Es wird sich indessen ergeben, dass dies nicht möglich ist; wohl aber finden sich auf diesem Wege andere wertvolle Ergebnisse.

Wärmewirkungen an der Grenzfläche von Metallen und Elektrolyten, welche beim Durchgang des Stromes auftreten und mit dessen Richtung ihr Zeichen wechseln, sind mehrfach beobachtet worden; die ersten genaueren Untersuchungen darüber verdanken wir E. Bouty<sup>1)</sup>, welcher als Elektroden Thermometer benutzte, deren cylindrische Quecksilbergefässe galvanoplastisch mit dem betreffenden Metall (Kupfer oder Zink) überzogen waren. Es ergab sich, dass an der Kathode eine Abkühlung, an der Anode eine Erwärmung stattfindet. Dementsprechend stellen sich auch Thermostrome an einer Kette, wie Kupfer, Kupfersulfatlösung, Kupfer ein, wenn man eine Seite erwärmt. Solche Ströme sind früher schon vielfach beobachtet und gemessen worden. Bouty weist nach, dass die thermoelektromotorischen Koeffizienten in der auf S. 920 gegebenen Beziehung

$$\frac{w}{\varepsilon} = T \frac{d\pi}{dT}$$

zu den Wärmewirkungen an den Elektroden stehen. So fand er mittels der Thermometerelektroden die Wärmeentwicklung an einer Kupferanode in konzentrierter Kupfernitratlösung gleich 0.508 Erg pro Sekunde, während aus den thermoelektrischen Messungen sie sich zu 0.528 berechnet.

Was nun die Theorie dieser Erscheinungen anlangt, so ist sie offenbar verwickelter, als die der elektrothermischen Erscheinungen an

<sup>1)</sup> Journ. de Phys. 8, 289 u. 341. 1879; ib. 9, 306. 1880; ib. 10, 1881.

Metallen allein. Denn beim Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch die Grenzfläche erfolgen gleichzeitig zwei Wirkungen: es wird infolge des dort bestehenden Potentialunterschiedes elektrische Energie verbraucht oder aufgenommen, und gleichzeitig muss eine proportionale Ionenmenge gebildet oder ausgeschieden werden. Die auf ein Äquivalent bezogene Wärmeentwicklung  $w$  ist demnach nicht einfach gleich  $\epsilon_0 \pi$  zu setzen, sondern sie ist  $\epsilon_0 \pi - j$ , wo mit  $j$  die Wärmemenge bezeichnet ist, welche bei der Bildung der der Elektrizitätsmenge  $\epsilon_0$  entsprechenden Ionenmenge aufgenommen wird. Diese Formel gilt für die Anode, an welcher die positive Elektrizitätsmenge in den Elektrolyt tritt; an der Kathode ist sowohl das Zeichen von  $\pi$ , wie das von  $j$  das entgegengesetzte (falls es sich um zwei Elektroden von gleichem Metall in der Lösung ihrer Salze handelt), und dementsprechend ist die dort auftretende Wärmemenge numerisch gleich mit entgegengesetztem Zeichen der an der Anode entwickelten.

Dementsprechend ist es auch nicht möglich, aus den beobachteten elektrothermischen Wirkungen an solchen Elektroden Schlüsse auf die dort vorhandenen Potentialunterschiede zu ziehen. Denn wir haben  $w = \epsilon_0 \pi - j$ , und setzen wir diesen Wert in die vorige Gleichung, so folgt

$$\pi = \frac{j}{\epsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT},$$

so dass, um  $\pi$  etwa aus der thermoelektromotorischen Kraft zu bestimmen, noch die Kenntnis der Ionisierungswärme  $j$  erforderlich wäre, die uns zur Zeit noch nicht genügend zu Gebote steht.

Indessen lässt sich ein anderer Schluss aus dieser Formel ziehen. Die Ionisierungswärme  $j$  ist bei einer völlig dissociierten Lösung von der Natur des Anions in der Lösung unabhängig. Da auch der Potentialunterschied  $\pi$  die gleiche Unabhängigkeit zeigt, so folgt, dass auch  $\frac{d\pi}{dT}$  vom Anion unabhängig sein muss. Dies Ergebnis ist denn auch in der That von Bouty (a. a. O.) erhalten worden, denn er fand

|                                 | $\frac{d\pi}{dT}$ |
|---------------------------------|-------------------|
| { Kupfersulfat                  | 0.000757 V        |
| { Kupferacetat                  | 0.000774 „        |
| { Zinkchlorür (d 1.05 bis 1.06) | 0.000766 „        |
| { Zinksulfat                    | 0.000766 „        |
| { Zinknitrat                    | 0.000762 „        |
| { Zinkacetat                    | 0.000832 „        |



|                                                                                                                      | $\frac{d\pi}{dT}$                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kadmiumchlorür} \\ \text{Kadmiumsulfat} \\ \text{Kadmiumnitrat} \end{array} \right.$ | $\begin{array}{l} 0.000677 \text{ V} \\ 0.000658 \text{ „} \\ 0.000697 \text{ „} \end{array}$ |

Die Abweichungen rühren, abgesehen von den Schwierigkeiten der Messung, daher, dass die Voraussetzung vollständiger Dissociation bei den meist ziemlich konzentrierten Lösungen, welche Bouty anwandte, nur angenähert erfüllt war. Beim Zinkchlorid zeigen sehr konzentrierte Lösungen Abweichungen von der oben angegebenen Zahl in dem Sinne, dass der Koeffizient bei steigender Konzentration schnell kleiner wird, was dahin deutet, dass der Unterschied  $\varepsilon_0\pi - j$  sich verringert, indem die in die Lösung hineintretenden Ionen nicht mehr als solche bestehen bleiben, sondern in nicht dissocierte Chlorzinkmolekeln übergehen.

Eine unabhängige Bestimmung von  $j$  ist, wie erwähnt, zur Zeit nicht bekannt. Wohl aber lässt sich, wenigstens mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit, der Potentialunterschied  $\pi$  zwischen der Elektrode und der Lösung bestimmen (S. 946), woraus sich unter Benutzung des gleichfalls messbaren Wertes für  $\frac{d\pi}{dT}$  die Ionisierungswärme  $j$  ergibt.

Im Interesse dieser alsbald vorzunehmenden Berechnung seien hier noch die weiteren von Bouty beobachteten thermoelektrischen Koeffizienten mitgeteilt:

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| Platin in Platinchlorür      | 0.000808 V |
| Quecksilber in Merkuronitrat | 0.000154 „ |
| Gold in Goldchlorid          | 0.000026 „ |

Während die für die Metalle Kupfer, Zink und Kadmium gefundenen Werte sehr nahe gleich sind, weichen die hier mitgeteilten Zahlen von jenen beträchtlich ab.

Einige von anderen Beobachtern gemessene Werte seien noch zusammengestellt. So fanden Chrustschoff und Sitnikoff<sup>1)</sup>:

|                                               |           |
|-----------------------------------------------|-----------|
| *Quecksilber, Quecksilberchlorür in Chlorzink | 0.00066 V |
| Blei in Bleichlorür                           | 0.00009 „ |
| Kupfer in Kupfersulfat                        | 0.00066 „ |
| *Blei, Bleisulfat in Zinksulfat               | 0.00011 „ |
| Zink in Zinksulfat                            | 0.00076 „ |
| *Silber, Chlorsilber in Chlorkalium           | 0.00016 „ |

Bei den mit einem Stern versehenen Zahlen wird der beobachtete Koeffizient

<sup>1)</sup> C. r. 108, 937. 1889.

durch die mit der Temperatur veränderliche Löslichkeit des festen Salzes kompliziert.

Eine Anzahl von Messungen von A. Gockel<sup>1)</sup> ergab:

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| Kupfer in Kupfersulfat   | 0.000754 V |
| „ „ Kupferacetat         | 0.000660 „ |
| Zink in Zinksulfat       | 0.000760 „ |
| „ „ Zinkacetat           | 0.000693 „ |
| „ „ Zinkchlorid          | 0.000562 „ |
| „ „ Zinkbromid           | 0.000675 „ |
| „ „ Zinkjodid            | 0.000602 „ |
| Blei in Bleiacetat       | 0.000176 „ |
| Kadmium in Kadmiumacetat | 0.000503 „ |
| „ „ Kadmiumchlorid       | 0.000562 „ |
| „ „ Kadmiumbromid        | 0.000632 „ |
| „ „ Kadmiumjodid         | 0.000594 „ |

Die Lösungen waren halbnormal.

**21. Anwendung auf umkehrbare Ketten.** Die auf S. 950 gegebene Formel stimmt in ihrer Gestalt völlig mit der früher (S. 820) für das Gesamtpotential der umkehrbaren Ketten gegebenen überein. Die für die einzelnen Elektroden geltenden Formeln müssen natürlich bei ihrer Summierung für die beiden Elektroden einer Kette nach dem Typus der Daniellschen (wobei der Einfachheit wegen etwaige Potentialunterschiede zwischen den beiden Elektrolyten und den beiden Metallen, welche numerisch nicht in Betracht kommen, vernachlässigt werden) die für diese gültige Formel ergeben.

In der That gelten für die Zink- und die Kupferelektrode die Formeln

$$\pi_1 = \frac{j_1}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi_1}{dT}$$

$$\pi_2 = \frac{j_2}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi_2}{dT},$$

und da das Zink die Anode, das Kupfer die Kathode ist, so ist die auf letzteres bezügliche Formel negativ zu rechnen. Wir haben demnach

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{j_1 - j_2}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi_1 - d\pi_2}{dT}.$$

Die Differenz der Ionisierungswärmen  $j_1 - j_2$  ist nun nichts, als die Reaktionswärme für die Verdrängung des Kupfers durch Zink und hat daher dieselbe Bedeutung, wie das  $w$  in der Gleichung auf S. 820; der Temperaturkoeffizient der vollständigen Kette ist aber naturgemäss der

<sup>1)</sup> Wied. 24, 634. 1885.

Unterschied der beiden Temperaturkoeffizienten an den beiden Elektroden, da diese Koeffizienten voneinander ganz unabhängig sind. Es stimmen somit in der That beide Gleichungen völlig miteinander überein; hierdurch erhalten wir eine Probe auf die Richtigkeit des Ansatzes der für die einzelne Elektrode gültigen Gleichung.

22. **Die Ionisierungswärme.** Aus den Zusammenstellungen des vorigen Paragraphen ersieht man die recht grosse Unsicherheit, welche noch über die Temperaturkoeffizienten an den Elektroden besteht. Die Rechnungen, zu welchen wir jetzt übergehen wollen, können daher nur beanspruchen, als erste Annäherungen an die Kenntniss einer bisher ganz unzugänglichen Grösse zu gelten.

Aus der Gleichung

$$\pi = \frac{j}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT},$$

in welcher für mehrwertige Kationen noch der Faktor  $n_e$  zu  $\varepsilon_0$  tritt, ergibt sich

$$j = n_e \varepsilon_0 \left( \pi - T \frac{d\pi}{dT} \right).$$

Für Kupfer ist in normaler Lösung seiner Salze beispielsweise  $n_e = 2$ ,  $\pi = 0.60$  und  $\frac{d\pi}{dT}$  gleich 0.00075. Daraus folgt für Zimmertemperatur

$$(T = 290) T \frac{d\pi}{dT} = 0.22 \text{ und } \pi - T \frac{d\pi}{dT} = 0.38 \text{ V. Da } \varepsilon_0 = 96540 \text{ Coul.}$$

und ein Volt  $\times$  Coul. = 0.00241 K ist, so ergibt sich  $j = 177 \text{ K}$  als die Wärmemenge, welche 63.4 g Kupferionen abgeben, wenn sie in metallisches Kupfer übergehen. In unserer gewohnten Bezeichnungsweise haben wir die Formel

$$\text{Cu}'' = \text{Cu} + 177 \text{ K.}$$

In Worten stellt sich die Berechnung der Ionisierungswärme folgendermassen dar. Wenn die positive Elektrizitätsmenge  $2\varepsilon_0$  aus der Kupferlösung an die Kathode tritt, so ist dazu die elektrische Energie  $2\varepsilon_0\pi$  erforderlich, wo  $\pi$  der Potentialsprung von der Flüssigkeit zur Kathode ist, welcher 0.60 V beträgt. Diese Energie muss, da das Kupfer auf höherem positivem Potential als der Elektrolyt sich befindet, aufgenommen werden und bedingt eine Abkühlung an der Kathode, deren Betrag in Kalorien gleich

$$2\varepsilon_0\pi \times 0.00241 = 2 \times 96540 \times 0.60 \times 0.00241 = 278 \text{ K}$$

ist. Die thatsächlich daselbst beobachtete Wärmebindung beträgt aber nur

$$2\varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT} \times 0.00241 = 2 \times 96540 \times 290 \times 0.00075 \times 0.00241 = 101 \text{ K;}$$

es muss demnach noch eine Wärmeentwicklung vom Betrage  $278 - 101 = 177 K$  stattgefunden haben, als deren Ursache der Übergang der Kupferionen in metallisches Kupfer anzusehen ist.

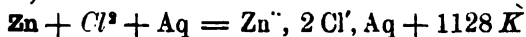
Für Zink sind die Konstanten  $\pi = -0.51$ ,  $\frac{d\pi}{dT} = 0.00075$ ; die übrigen bleiben dieselben. Die Rechnung ergibt

$$Zn'' = Zn - 331 K.$$

Zink verhält sich umgekehrt wie Kupfer; während bei diesem die Ionen grössere Energie enthalten, als das Metall, so ist beim Zink der Übergang des Metalls in Ionen mit einem erheblichen Austritt von Energie verbunden. Diese Ergebnisse entsprechen der grossen Tendenz des Zinks in Ionen überzugehen, und andererseits der leichten Reduzierbarkeit der Kupfersalze.

Die Differenz beider Ionisierungswärmen ist  $508 K$ . Die Zahl muss der Wärmetönung bei der Verdrängung des Kupfers aus seinen Lösungen durch Zink entsprechen. Direkt ist hierfür  $501 K$  gefunden worden; die Übereinstimmung beider Zahlen kann als genügend angesehen werden.

Aus jeder der beiden erhaltenen Zahlen lassen sich nun für alle anderen Ionen die Ionisierungswärmen ableiten. So ist beispielsweise die Bildungswärme des gelösten Chlorzinks aus Chlor und Zink gleich  $1128 K$ . Unter Bezeichnung des Ionenzustandes und unter der Annahme, dass die Dissociation des Chlorzinks in der Lösung vollständig war, haben wir<sup>1)</sup>



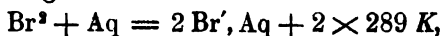
und unter Abzug von

$$Zn = Zn'', Aq + 331 K$$

folgt

$$Cl^2 + Aq = 2 Cl' Aq + 2 \times 399 K.$$

Chlor ergibt demnach beim Übergang in Ionen eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung entsprechend seiner grossen Neigung, diesen Übergang zu bewerkstelligen. Für Brom erhält man



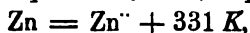
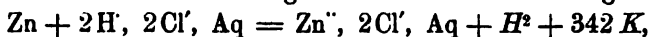
während für Jod sich ergibt

$$J^2 + Aq = 2 J' Aq + 2 \times 137 K.$$

Sehr bemerkenswert ist die Ionisierungswärme des Wasserstoffs. Man erhält sie, wenn man die Wärmetönung bei der Auflösung des

<sup>1)</sup> Da die nachstehenden Rechnungen sich ausschliesslich auf Ionen in wässriger Lösung beziehen, wird das Zeichen Aq dem der Ionen zugefügt werden und ist, wo es der Kürze wegen fortgelassen wurde, zu ergänzen.

Zinks in Salzsäure, welche gleiche dem Unterschiede der Ionisierungswärmen von Wasserstoff und Zink ist, um die Ionisierungswärme des Zinks vermindert. In Formeln gestaltet sich die Rechnung



somit



Die Energie der Wasserstoffionen ist mit der des gasförmigen Wasserstoffs fast identisch, indem der Unterschied von 11 K die Unsicherheiten der Rechnung kaum überschreitet. Man kann deshalb die Regel aufstellen: die Ionisierungswärme eines Metalls ist gleich seiner Lösungswärme in verdünnten Säuren, oder vielleicht genauer 6 K für jede Valenz kleiner als diese.

Für die Ionisierungswärmen der übrigen Metalle haben wir

|                                                     |             | für eine Valenz |
|-----------------------------------------------------|-------------|-----------------|
| Kalium, $\text{K} = \text{K}', \text{Aq}$           | + 612 K     | 612 K           |
| Natrium, $\text{Na} = \text{Na}', \text{Aq}$        | + 565 „     | 565 „           |
| Lithium, $\text{Li} = \text{Li}', \text{Aq}$        | + 622 „     | 622 „           |
| Strontium, $\text{Sr} = \text{Sr}^{++}, \text{Aq}$  | + 1160 „    | 580 „           |
| Calcium, $\text{Ca} = \text{Ca}^{++}, \text{Aq}$    | + 1075 „    | 538 „           |
| Magnesium, $\text{Mg} = \text{Mg}^{++}, \text{Aq}$  | + 1072 „    | 536 „           |
| Aluminium, $\text{Al} = \text{Al}^{+++}, \text{Aq}$ | + 1182 „    | 394 „           |
| Mangan, $\text{Mn} = \text{Mn}^{++}, \text{Aq}$     | + 483 „     | 242 „           |
| Eisen, $\text{Fe} = \text{Fe}^{++}, \text{Aq}$      | + 202 „     | 101 „           |
| „ $\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{+++}, \text{Aq}$     | — 121 „     | — 121 „         |
| Kobalt, $\text{Co} = \text{Co}^{++}, \text{Aq}$     | + 151 „     | + 76 „          |
| Nickel, $\text{Ni} = \text{Ni}^{++}, \text{Aq}$     | + 140 „     | 70 „            |
| Zink, $\text{Zn} = \text{Zn}^{++}, \text{Aq}$       | + 331 „     | 166 „           |
| Kadmium, $\text{Cd} = \text{Cd}^{++}, \text{Aq}$    | + 165 „     | 83 „            |
| Kupfer, $\text{Cu} = \text{Cu}^{++}, \text{Aq}$     | — 177 „     | — 89 „          |
| „ $\text{Cu} = \text{Cu}', \text{Aq}$               | — 170 „ (?) | — 170 „ (?)     |
| Quecksilber, $\text{Hg} = \text{Hg}', \text{Aq}$    | — 207 „     | — 207 „         |
| Silber, $\text{Ag} = \text{Ag}', \text{Aq}$         | — 264 „     | — 264 „         |
| Thallium, $\text{Tl} = \text{Tl}', \text{Aq}$       | + 8 „       | + 8 „           |
| Blei, $\text{Pb} = \text{Pb}^{++}, \text{Aq}$       | — 14 „      | — 7 „           |
| Zinn, $\text{Sn} = \text{Sn}^{++}, \text{Aq}$       | + 14 „      | + 7 „           |

Die Tabelle enthält mancherlei bemerkenswertes. Die Ionierung des Eisens zum zweiwertigen Ferroion entwickelt 202 K; die Aufnahme einer weiteren Einheit verbraucht aber 121 K. Daher wirken Ferrisalze als ziemlich kräftige Oxydationsmittel.

Kupfer giebt beim Übergange in das Cuproion einen Wärmeverbrauch von etwa 170 K. Genau lässt sich die Zahl nicht bestimmen, da keine Bildungswärme eines gelösten Cuprosalzes bekannt ist; ich

habe die Lösungswärme des Cuprochlorids gleich — 100 geschätzt, woraus sich die angeführte Zahl ergeben hat. Der Übergang eines Cupriions in ein zweiwertiges Cupriion giebt überhaupt zu keiner wesentlichen Wärmetönung Anlass.

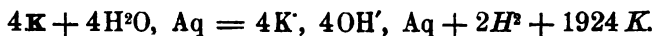
Beim Quecksilber sind für das zweiwertige Mercuriion keine verwertbaren thermochemischen Daten vorhanden.

Interessant ist die Gruppe Thallium, Blei, Zinn, deren Ionisierungswärmen sämtlich von Null nicht viel verschieden sind.

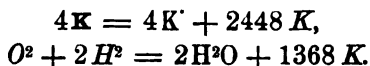
Sämtliche Metalle, welche leicht Ionen bilden, haben positive, die anderen negative Ionisierungswärmen.

Endlich ist die Kenntnis der Ionisierungswärme des Sauerstoffs von Interesse. Unmittelbar kann sie freilich nicht bestimmt werden, da Sauerstoffionen in wässriger Lösung nicht bekannt sind. Wohl aber lässt sich die Wärmetönung berechnen, welche die Reaktion des Sauerstoffs auf Wasser unter Bildung von Hydroxylionen — die typische Form, in welcher der Luftsauerstoff seine Oxydationswirkungen ausübt — begleitet.

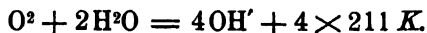
Wir gehen zu diesem Zweck von der Zersetzung des Wassers durch Kalium aus. Die Reaktion entspricht folgender Gleichung



Nun ist



woraus folgt



Der Übergang des Sauerstoffs in Hydroxyl entwickelt demnach eine ziemlich beträchtliche Wärmemenge.

Es ist zu beachten, dass alle diese Zahlen unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation der untersuchten Lösungen berechnet worden sind. Diese Voraussetzung ist nicht vollkommen zutreffend, und deshalb sind alle Zahlen mit Fehlern behaftet, die in ungünstigen Fällen wohl  $\pm 10 K$  erreichen mögen.

**23. Folgerungen.** Die Reihe der Ionisierungswärmen entspricht im grossen und ganzen der Spannungsreihe, doch mit mehreren Ausnahmen; so ist insbesondere die Reihenfolge vom Eisen und Kadmium in beiden verschieden. Gemäss der Thatsache, dass die Wärmetönung der elektrischen Energie im allgemeinen nicht proportional ist, ist eine Übereinstimmung auch nicht zu erwarten.

Wohl aber lässt sich theoretisch eine Beziehung zwischen der Ionisierungswärme, dem Potentialunterschiede und der elektrothermischen

Wirkung an der Elektrode, ableiten, welche aus den beiden ersten die letzte zu berechnen gestattet. Da diese übrigens nur von der gemessenen elektromotorischen Kraft der Elemente, nicht von Voraussetzungen über bestimmte Werte der Potentialunterschiede an den einzelnen Berührungstellen des Elements abhängige Beziehung ganz allgemeinen Charakter hat, so soll sie noch ausdrücklich entwickelt werden.

Die durch den elektrochemischen Vorgang in der Kette erfolgende Wärmetönung  $w$  ist gleich dem Unterschiede zwischen der verbrauchten elektrischen Energie  $E_e = n_e \pi \epsilon_0$  und der Reaktionswärme. Mit dieser Wärmetönung steht wiederum der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft des Elements in der Beziehung  $w = n_e \epsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}$ .

Nun ist die Reaktionswärme zunächst in den Ketten vom Typus der Daniellschen gleich dem Unterschiede zweier Ionisierungswärmen  $j_2 - j_1$ , und die elektromotorische Kraft gleich dem Unterschiede der beiden Potentialsprünge an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Elektrolyten. Die Potentialunterschiede zwischen den Elektrolyten, welche meist sehr gering sind, sollen ausser Betracht bleiben. Demgemäss muss auch der Unterschied zwischen chemischer und elektrischer Energie oder die „lokale Wärme“  $w$  sich als ein Unterschied zweier Einzelwerte  $w_1$  und  $w_2$  herausstellen, von denen je einer einer der Elektroden angehört. Den Wärmetönungen  $w_1$  und  $w_2$  entsprechen aber zwei bestimmte Temperaturkoeffizienten, indem  $w_1 = n_{e1} \epsilon_0 T \frac{d\pi_1}{dT}$  und  $w_2 = n_{e2} \epsilon_0 T \frac{d\pi_2}{dT}$  ist. Demgemäss ist schliesslich auch der Temperaturkoeffizient jeder Kette nach dem Typus der Daniellschen die Summe zweier Koeffizienten, welche den beiden Elektroden einzeln zukommen.

Nun lassen sich diese Temperaturkoeffizienten, deren Unabhängigkeit vom Anion schon früher (S. 950) hervorgehoben wurde, leicht aus den Daten der Tabelle der Potentialunterschiede zwischen Metall und Elektrolyt (S. 946) und der der Ionisierungswärmen (S. 955) nach der oben gegebenen Formel berechnen. Führen wir die Rechnung durch, so erhalten wir folgende Tabelle:

|           | $\pi$    | $j$    | $E_e$ | $w$      | $1000 \frac{d\pi}{dT}$ |
|-----------|----------|--------|-------|----------|------------------------|
| Magnesium | — 1.22 V | 1072 K | 574 K | — 498 K  | — 1.70                 |
| Zink      | — 0.51 „ | 331 „  | 240 „ | — 91 „   | — 0.67                 |
| Aluminium | — 0.22 „ | 1182 „ | 155 „ | — 1027 „ | — 5.0                  |
| Kadmium   | — 0.19 „ | 165 „  | 89 „  | — 86 „   | — 0.64                 |
| Eisen     | — 0.06 „ | 202 „  | 28 „  | — 174 „  | — 1.27                 |

|             | $\pi$    | $j$     | $E_0$   | $w$     | $1000 \frac{d\pi}{dT}$ |
|-------------|----------|---------|---------|---------|------------------------|
| Blei        | + 0.10 V | — 14 K  | — 47 K  | — 33 K  | — 0.25                 |
| Kupfer      | + 0.60 „ | — 177 „ | — 282 „ | — 105 „ | — 0.76                 |
| Quecksilber | + 0.99 „ | — 207 „ | — 233 „ | — 26 „  | — 0.38                 |
| Silber      | + 1.01 „ | — 264 „ | — 238 „ | + 26 „  | + 0.38                 |

Die Zahlen hätten sich auch erhalten lassen, wenn man vom experimentell bestimmten thermoelektrischen Koeffizienten für Kupfer, 0.00076, ausgegangen wäre, und für alle mit Kupfer kombinierten Ketten einerseits aus der Tabelle auf S. 871 die elektromotorischen Kräfte, und andererseits aus den Bildungswärmen der Salze die entsprechenden Wärmetönungen berechnet hätte. Der Unterschied zwischen der aus ersteren berechneten elektrischen Energie gegen die chemische bestimmt nach der S. 820 gegebenen Formel den Temperaturkoeffizienten der ganzen Kette; da dieser sich aus den Koeffizienten beider Elektroden zusammensetzt, so ergibt sich mit Hilfe des bekannten Koeffizienten der Kupferelektrode der der anderen. Die erhaltenen Beziehungen sind somit, wie schon erwähnt, von der Benutzung der einzelnen Potentialunterschiede unabhängig. Doch habe ich die erste Rechnung vorausgeschickt, weil sie übersichtlicher ist.

Was nun die Werte der Koeffizienten anlangt, so fällt zunächst der ungemein grosse negative Wert für Aluminium auf; darnach folgen Magnesium und Eisen. Kupfer, Zink und Kadmium haben annähernd gleiche Koeffizienten; daher besitzen die mit ihrer Hilfe aufgebauten Ketten nur sehr geringe Temperaturkoeffizienten, und ihre elektrische Energie ist der chemischen nahe gleich. Blei und Quecksilber haben kleine negative Koeffizienten, Silber ist das einzige Metall mit positivem Koeffizienten. Während also alle anderen Metalle sich an der Kathode abkühlen, muss Silber sich dort erwärmen. Diese Thatsache ist von Bouty, Jahn<sup>1)</sup> und Gill<sup>2)</sup> beobachtet worden.

Das negative Zeichen der meisten Temperaturkoeffizienten bedeutet, dass mit steigender Temperatur negative Potentiale der Metalle grösser, positive dagegen kleiner werden. Im Sinne der Darlegungen auf S. 851 heisst dies, dass der elektrolytische Lösungsdruck der Metalle mit steigender Temperatur wächst. Denn dadurch, dass z. B. Zink einen stärkeren Lösungsdruck hat, sendet es mehr Ionen aus und bleibt demgemäss stärker negativ zurück; Kupfer dagegen, dessen Lösungsdruck geringer als der Gegendruck in der Lösung ist, nimmt bei steigendem Lösungsdruck

<sup>1)</sup> Wied. 34, 784. 1888.

<sup>2)</sup> Wied. 40, 137. 1890.



weniger Ionen auf und wird daher weniger positiv. Nur beim Silber haben wir die bemerkenswerte Thatsache, dass sein elektrolytischer Lösungsdruck mit steigender Temperatur abzunehmen scheint.

Indessen sind die gegebenen Koeffizienten noch mit einem Korrektionsgliede zu versehen, welches daher rührt, dass der osmotische Gegen-  
druck der Lösungen der absoluten Temperatur proportional zunimmt. Wenn der elektrolytische Lösungsdruck der Metalle von der Temperatur unabhängig wäre, so müsste der Temperaturkoeffizient positiv sein, und sein Betrag wäre durch  $\frac{R}{\epsilon_0 n_0}$  gegeben. Dies würde zu einem Wert 0.000427 für einwertige, 0.000214 für zweiwertige und 0.000142 für dreiwertige Metalle führen. Da nun thatsächlich die beobachteten Koeffizienten meist negativ sind, so nimmt der elektrolytische Lösungsdruck sehr stark mit steigender Temperatur zu. Der Ausnahmefall mit dem Silber verschwindet in dieser Betrachtungsweise, da der oben gefundene positive Koeffizient 0.00038 noch etwas kleiner ist, als der unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit von der absoluten Temperatur berechnete 0.00043; es findet also auch beim Silber thatsächlich eine Zunahme des elektrolytischen Lösungsdruckes statt, die aber sehr gering ist. Die Druckzunahme entspricht aber nicht einer Vermehrung der Konzentration der Lösung, denn diese nimmt ab; sie stellt vielmehr nur den Überschuss der der absoluten Temperatur proportionalen Druckzunahme über die Verminderung der Konzentration dar.

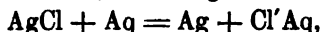
Der Temperaturkoeffizient einer Kette ist die Differenz der Koeffizienten ihrer Elektroden, und zwar in der Gestalt Kathode minus Anode. Eine Kette mit Zink und Aluminium würde demnach eine elektromotorische Kraft von 0.29 V und einen starken negativen Koeffizienten — 0.0050 — (— 0.00067) = — 0.043 haben, während Aluminium mit Kupfer die elektromotorische Kraft 0.38 V und den positiven Koeffizienten + 0.0044 haben würde. Je nachdem also ein Metall Anode oder Kathode ist, hat der Einfluss seines Temperaturkoeffizienten verschiedenes Zeichen.

**24. Anwendung auf andere Ketten.** Die vorangegangenen Betrachtungen sind zunächst für Ketten nach dem Typus der Daniellschen entwickelt worden. Bei der grossen Analogie, welche zwischen den Elektroden mit beweglichem Kation und denen mit beweglichem Anion besteht, ist die Erweiterung der Theorie auf allen umkehrbaren Ketten naheliegend und in der That ohne weiteres möglich.

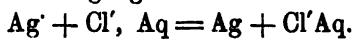
Zunächst gelten die S. 957 gegebenen Erörterungen nicht für Ketten vom Typus der Daniellschen allein, denn sie enthalten keine weitere

Voraussetzung, als dass die Ketten umkehrbar seien, und diese Voraussetzung ist für unendlich kleine Ströme schliesslich bei allen Ketten zulässig. Es wird mit anderen Worten in jeder Kette der Temperaturkoeffizient der ganzen Kette die Summe der Temperaturkoeffizienten an den Elektroden (unter Vernachlässigung der sehr geringen Wirkung an etwaigen Berührungsstellen zweier Flüssigkeiten) sein, und es werden somit, wenn einer der letzteren bekannt ist, sämtliche anderen aus entsprechenden Messungen sich ableiten lassen.

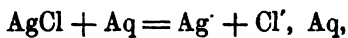
Ferner lassen sich auch bei den Elektroden mit umkehrbarem Anion mit Hilfe der Temperaturkoeffizienten Zahlenwerte berechnen, welche den Ionisierungswärmen der Metalle bei Elektroden der ersten Art analog sind. Sendet beispielsweise eine mit Chlorsilber bekleidete Silberelektrode Chlorionen aus, so erfolgt in Summa folgender Vorgang:



d. h. das nicht dissocierte Chlorsilber spaltet sich in neutrales metallisches Silber und Chlorionen. Indessen ist unzweifelhaft nicht das feste Chlorsilber der Elektrolyt, sondern das gelöste und in Ionen gespaltene. Primär erfolgt also der Vorgang

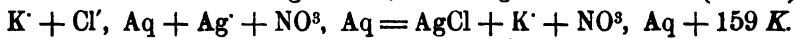


Das verschwindend gelöste Chlorsilber wird aber alsbald wieder ersetzt, indem sich festes Chlorsilber auflöst:

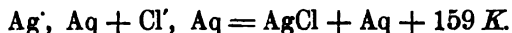


und die Summe beider Vorgänge ergibt die oben hingeschriebene einfache Formel.

Es handelt sich also in der That um die Ionisierungswärme des Chlors aus dem Chlorsilber, indem der Rückstand des neutralen Chlorsilbers, das metallische Silber gleichfalls neutral ist. Aus den thermochemischen Daten lässt sich folgendes entnehmen: Wird Chlorkalium mit Silbernitrat zusammengebracht, so erfolgt die Reaktion (S. 335)



Lässt man beiderseits die unverändert bleibenden Ionen  $\text{K}'$ ,  $\text{Aq}$  und  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{Aq}$  fort, so haben wir einfach



Die Reaktionswärme entspricht also der Umwandlung von Silber- und Chlorionen in neutrales Chlorsilber und stellt gleichzeitig mit negativem Zeichen die Lösungswärme des letzteren dar. Um hieraus die Ionisierungswärme des Chlors aus dem Chlorsilber zu berechnen, haben wir diesen Wert mit der zugehörigen elektromotorischen Kraft zu vergleichen, welche gegen Zink in Zinkchlorid 1.03 V beträgt. Die Differenz der

Ionisierungswärmen von Zink und Silber ist für ein Äquivalent 428 *K*, wozu die Lösungswärme des Chlorsilbers mit — 159 *K* zu rechnen ist, so dass die Wärmetönung der Kette 269 *K* beträgt. Der elektromotorischen Kraft von 1.03 V entsprechen 239 *K*, so dass ein Wärmeüberschuss von 30 *K* übrig bleibt, aus welchem sich ein negativer Temperaturkoeffizient — 0.00044 ergibt. Da der Temperaturkoeffizient an der Zinkelektrode — 0.00067 beträgt, so muss der an der Silber-Chlorsilberelektrode — 0.00023 betragen. Gockel<sup>1)</sup> fand mit Silber, Chlorsilber und verschiedenen Chloriden Werte zwischen — 0.00014 und 0.00031.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Silber-Chlorsilberelektrode — 0.00023 berechnet sich umgekehrt eine Wärmeentwicklung an dieser Elektrode beim Stromdurchgang im Betrage von 15 *K*. Da der Potentialsprung an dieser Stelle  $1.03 - 0.51 = 0.52$  V beträgt, so würden bei der Abscheidung eines Äquivalents Silber oder dem Austritt eines Äquivalents Chlorionen infolge des elektrischen Energiegewinns beim Aufsteigen um den Potentialunterschied  $0.52 \times 231 = 121$  *K* verbraucht, was mit den dazu an der Elektrode auftretenden 15 *K* eine Ionisierungswärme des Chlors von — 126 *K* ausmacht.

Die Chlorsilberelektrode gehört somit, als Elektrode mit beweglichem Anion betrachtet, zu einer Gruppe, welche den Metallen Kupfer, Silber, Quecksilber in ihrer Eigenschaft als Elektroden mit beweglichem Kation zu vergleichen ist, d. h. das Chlor ist im Chlorsilber in einem Zustande, der sich stabiler als der Ionenzustand des Chlors in Lösungen mittlerer Stärke erweist. Dies ist ein anderer Ausdruck für die Tatsache, dass Chlorsilber sehr schwerlöslich ist. Es entsteht die Frage, ob es auch Elektroden mit beweglichem Anion giebt, die sich dem Zink und Kadmium an die Seite stellen. Die Antwort hat bejahend zu lauten; insbesondere sind die Hyperoxyde des Mangans und Bleis Elektroden mit beweglichem Sauerstoff-, resp. Hydroxylion hohen Potentials.

25. **Fortsetzung.** Während Silber in Silbernitrat sich als eine Elektrode mit positivem Temperaturkoeffizienten ergeben hatte (S. 958), erweist sich die Elektrode Silber, Chlorsilber sowohl durch Rechnung wie durch Erfahrung mit negativem Koeffizienten behaftet. Es sieht dies wie ein Widerspruch mit dem Satze aus, dass der Koeffizient unabhängig vom Anion sein müsse (S. 950). Jener Satz gilt unter der Voraussetzung, dass die Konzentration der Ionen sich durch die Temperaturänderung nicht ändert. Im vorliegenden Falle ändert sich allerdings die Konzentration der Chlorionen nicht merklich mit der Temperatur,

<sup>1)</sup> Wied. 24, 639. 1885.

da die Löslichkeit des Chlorsilbers so gering ist, dass die Änderung seiner Löslichkeit keinen messbaren Einfluss auf die Gesamtkonzentration der Chlorionen hat, wenn diese innerhalb der gewöhnlichen Gebiete um die normale Lösung herum liegt. Aber, und das ist die Lösung des Widerspruches, es kommt für den Potentialunterschied des Silbers gegen die Chloridlösung gar nicht auf die Konzentration der Chlorionen, sondern auf die der Silberionen an, und diese ändert sich allerdings mit der Temperatur, und zwar proportional der Löslichkeitszunahme des Chlorsilbers.

Für den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft der Chlorsilberketten ist somit der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Chlorsilbers massgebend. Nun ist zwar die Löslichkeit des Chlorsilbers selbst kaum unmittelbar der Messung zugänglich, und noch weniger ihre Änderung mit der Temperatur. Wohl aber lässt sich die letztere nach der früher (I, 1055 u. ff.) gegebenen Formel:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho}{Tv} \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{-\rho}{RT^2} + \frac{1}{T},$$

wo  $p$  der osmotische Druck und  $\rho$  die Lösungswärme ist, aus letzterer berechnen<sup>1)</sup>. Die Lösungswärme des Chlorsilbers zu Ionen (die hier allein in Frage kommt) ist aber (S. 960) gleich der negativen Präzipitationswärme

<sup>1)</sup> In der dort gegebenen Auseinandersetzung ist ein Fehler enthalten, auf welchen van Deventer und van der Stadt (Ztschr. f. ph. Ch. 9, 43. 1892) hingewiesen haben. Die Lösungswärme eines Stoffes in Wasser ist der Verdampfungswärme nicht vollkommen analog, weil bei letzterer ein Gegendruck überwunden wird und die dazu erforderliche Volumenergie die zur Umwandlung in den Damp fzustand erforderliche Gesamtenergie vermehrt. Bei einer Lösung ist dagegen das erste Glied (die „äussere“ Verdampfungswärme) Null, da dem Stoffe in dem reinen Lösungsmittel ein Analogon des leeren Raumes geboten wird. In der Dampfdruckgleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{Tv}$$

kann daher bei der Übertragung auf den Lösungsvorgang die latente Dampfwärme  $l$  nicht einfach durch die negativ genommene Lösungswärme ersetzt werden, sondern diese ist um die verlorene Volumenergie  $p v = RT$  zu vermehren.

Wir haben dann

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\rho + RT}{Tv}$$

oder bei Einführung der Gasgleichung

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= p \cdot \frac{(-\rho + RT)}{RT^2} \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{-\rho}{RT^2} + \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Das Glied  $\frac{1}{T}$  fehlte bei meiner früheren Entwicklung.

eines löslichen Silbersalzes mit einem löslichen Chlorid, nämlich gleich — 159 K.

Denken wir uns nun eine Kette aus Silber in irgend einer Silber-salzlösung (z. B. dem Nitrat), in welcher der osmotische Druck der Silberionen  $p$  beträgt, und Silber mit Chlorsilber in der Lösung eines Chlorids (z. B. Chlorkalium), wobei zur Vermeidung von Fällungen ein indifferenten Elektrolyt (z. B. Kaliumnitrat) zwischengeschaltet ist, so hat diese Kette das Potential

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_c}{P} + \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p},$$

wo  $P$  der elektrolytische Lösungsdruck des Silbers,  $p$  der osmotische Druck der Silberionen in der Nitrat-,  $p_c$  derselbe in der Chloridlösung ist. Die Gleichung reduziert sich auf

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_c}{p}$$

und giebt nach  $T$  differenziert und unter Substitution der ursprünglichen Gleichung

$$\pi = T \frac{d\pi}{dT} - \frac{RT^2}{\varepsilon_0} \frac{d}{dT} \left( \ln \frac{p_c}{p} \right)$$

oder, da wegen der konstanten Konzentration der Silbernitratlösung  $p$  der absoluten Temperatur proportional, und daher  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{T}$  ist,

$$\pi = T \frac{d\pi}{dT} - \frac{RT^2}{\varepsilon_0} \left( \frac{d \ln p_c}{dT} - \frac{1}{T} \right).$$

Der Ausdruck in der Klammer ist nun gemäss der Gleichung auf S. 962 gleich  $\frac{\varrho}{RT^2}$ , und damit erhalten wir

$$\pi = \frac{\varrho}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT},$$

Führt man nun die Konzentration  $c$  ein, so ist der Druck proportional dieser und der absoluten Temperatur; wir haben

$$p = kcT,$$

wo  $k$  eine Konstante ist. Es folgt

$$\ln p = \ln k + \ln c + \ln T$$

und

$$d \ln p = d \ln c + \frac{dT}{T}.$$

Wird dies in die obige Gleichung gesetzt, so folgt

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{-\varrho}{RT^2}.$$

Bei Anwendung der gewöhnlichen Lösungswärme ist also die Änderung der Konzentration an Stelle der Änderung des Druckes in die Dampfdruckformel zu setzen, wie das auch von van't Hoff seinerzeit ganz richtig geschehen war.

die bekannte Gleichung von Gibbs und Helmholtz. Wir hätten zu ihr unmittelbar gelangen können, wenn wir den chemischen Vorgang in der Kette in Betracht gezogen hätten. Dieser besteht darin, dass auf der Seite des Silbernitrats sich Silber metallisch ausscheidet, während an der Chlorseite sich Silberionen in die Lösung begeben, welche alsbald mit den vorhandenen Chlorionen sich als Chlorsilber niederschlagen. Es würde mit anderen Worten Chlorsilber durch ein gelöstes Chlorid aus Silbernitratlösung gefällt; die hierzu gehörige Reaktionswärme ist aber, wie erwähnt, — 159 K.

Diese Kette zeigt also, wie der chemische Vorgang der Fällung eines schwerlöslichen Salzes sich elektromotorisch verwerten lässt. Charakteristisch ist hier wie immer in solchen Fällen, dass die Fällung nicht durch unmittelbare Berührung der Reagenzien Silbernitrat und Chlorkalium erfolgen darf, wenn sie elektromotorisch wirksam sein soll, sondern in zwei Teile zerlegt werden muss, von denen je einer an einer Elektrode sich abspielt.

Formt man die vorige Gleichung um in

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{T} + \frac{RT^2}{\epsilon_0} \left( \frac{d \ln p_c}{dT} - \frac{1}{T} \right),$$

so sieht man, dass der Temperaturkoeffizient neben  $\frac{\pi}{T}$  zwei Glieder in der Klammer enthält, von denen das erste den Einfluss der Temperatur auf die Chlorsilberelektrode, das zweite den auf die Silbernitratelektrode zum Ausdruck bringt. Der Einfluss der Temperatur auf den elektrolitischen Lösungsdruck des Silbers selbst hebt sich heraus, da beide Elektroden von Silber sind. Die Chlorsilberelektrode hat demnach ihren eigenen Temperaturkoeffizienten, der von dem des Silbers selbst im allgemeinen ganz verschieden ist. Diese letzte Formel ist der exakte Ausdruck der am Anfange des Paragraphen gegebenen anschaulichen Erörterungen.

Für jedes andere schwerlösliche Silbersalz, allgemein für jedes schwerlösliche Metallsalz gelten die gleichen Betrachtungen, wobei sich jede Elektrode mit umkehrbarem Anion individuell verhält. Hier ist sogar eine grössere Mannigfaltigkeit vorhanden, als bei den Elektroden erster Art. Denn Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Thallium mit ihren schwerlöslichen Chlorverbindungen sind ebensoviele Elektroden mit beweglichem Chlorion, während es der Elektroden mit beweglichem Kation, z. B. dem Silberion, nur je eine gibt, nämlich das betreffende Metall.

**26. Einfluss der Konzentration auf den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft.** Wenn die Gleichung auf S. 950 in Bezug

auf den Temperaturkoeffizienten umgeformt wird, so folgt

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{1}{T} \left( \pi - \frac{j}{n_c \epsilon_0} \right),$$

woraus ersichtlich wird, dass der Wert von  $\frac{d\pi}{dT}$  an einer Metallelektrode von zwei Umständen abhängig ist, nämlich dem daselbst vorhandenen absoluten Potentialunterschied  $\pi$  und der auf das Äquivalent bezogenen Ionisierungswärme  $\frac{j}{n_c}$ . Letzteres ist nur eine Funktion der Temperatur, ersterer hängt aber wesentlich vom Gegendruck der Ionen im Elektrolyt ab und ändert sich proportional dem Logarithmus der Konzentration. Demgemäss muss auch der Temperaturkoeffizient oder die thermoelektromotorische Kraft an der Elektrode sich in Bezug auf den einen Summanden proportional dem Logarithmus der Konzentration ändern.

Dieser Einfluss ist seinem Zahlenwert nach nur von der absoluten Temperatur und der Valenz der Kationen abhängig, im übrigen aber unabhängig von der Natur des Metalls und des Elektrolyts. Da der Potentialunterschied  $\Delta\pi$  für die osmotischen Gegendrucke  $p_1$  und  $p_2$  des Kations den Wert hat

$$\Delta\pi = \frac{0.0002T}{n_c} \log \frac{p_1}{p_2},$$

so ist einfach

$$\frac{\Delta\pi}{T} = \frac{0.0002}{n_c} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Für eine Änderung des osmotischen Druckes und daher der Konzentration im Elektrolyt im Verhältnis von 1:10 ändert sich z. B. die thermoelektromotorische Kraft an einer Elektrode von Zink oder Kupfer um 0.0001, und zwar in dem Sinne, dass sie mit steigender Konzentration zunimmt (oder negativ abnimmt). Da bei den meisten Elektroden der Temperaturkoeffizient negativ ist, so muss er mit steigender Konzentration numerisch kleiner werden, wie auch Bouty an Zinkelektroden beobachtet hat. Zu numerischen Vergleichen sind die Zahlen wegen der sehr hohen Konzentrationen nicht geeignet.

Bei Metallen mit positivem Temperaturkoeffizienten muss umgekehrt der numerische Wert des Koeffizienten mit steigender Konzentration zunehmen. Versuche mit Silber in entsprechenden Lösungen dürften ohne grosse Schwierigkeit ausführbar sein, um so mehr, als wegen der Einwertigkeit des Silbers doppelt so grosse Änderungen zu erwarten sind, als mit Zink oder Kupfer.

Die gleichen Überlegungen gelten auch für Elektroden mit beweglichem

Anion. Nur wird bei sehr starken Verdünnungen auf die S. 879 erwähnte Abweichung vom logarithmischen Gesetze infolge der Löslichkeit des „unlöslichen“ Salzes Rücksicht zu nehmen sein.

Bei Ketten aus zwei Elektroden liegen die eben erörterten Einflüsse der Konzentration an beiden Elektroden im entgegengesetzten Sinne. Sie heben sich daher völlig auf, wenn beide Kationen gleiche Valenz haben, anderenfalls bleibt ein der Grösse  $\frac{1}{n_c} - \frac{1}{n_c'}$  proportionaler Einfluss der Konzentration nach.

Man erhält die gleichen Ergebnisse aus der für Ketten mit gleichwertigen Kationen geltenden allgemeinen Formel

$$\pi = \frac{\rho}{n_c \epsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT},$$

oder

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{T} - \frac{\rho}{n_c \epsilon_0 T}.$$

Die elektromotorische Kraft  $\pi$  ist in diesem Falle von der gemeinsamen gleichen Konzentration an beiden Elektroden unabhängig; das gleiche kann man für die Reaktionswärme  $\rho$  sagen, und somit ist auch der Temperaturkoeffizient  $\frac{d\pi}{dT}$  der ganzen Kette von der Konzentration unabhängig.

Ändert man eine der beiden Konzentrationen, so bleibt  $\rho$  konstant, während  $\pi$  sich proportional dem Logarithmus der Konzentration ändert.

In gleichem Masse muss sich daher auch  $\frac{d\pi}{dT}$  ändern. Wir erlangen somit durch Betrachtung der von der Theorie des osmotischen Lösungsdruckes unabhängigen Gleichung dasselbe Ergebnis wie vorher. Die Voraussetzung des von der Natur des Elektrolyten unabhängigen Lösungsdruckes der Elektroden ist durch die Voraussetzung ersetzt worden, dass die Fällungswärme eines Metalls durch ein anderes unabhängig von der Natur des Anions in dem benutzten Salze ist. Letzteres ist ein empirisches Ergebnis, zu welchem schon vor langer Zeit Andrews<sup>1)</sup> gelangt ist, und im Lichte der Dissociationstheorie eine Notwendigkeit, da diese Fällungswärmen die Unterschiede der Ionisationswärmen der Metalle sind.

---

<sup>1)</sup> Phil. trans. 1848, I, 91. — Phil. Mag. (3) 25, 93, 1844.



## Neuntes Kapitel. Elektrolyse und Polarisation.

1. **Allgemeines.** Die Orte, an welchen Elektrizitätsmengen in einen Elektrolyten eintreten oder diesen verlassen, nennt man nach Faradays Vorgang Elektroden. Sie sind notwendig der Sitz chemischer Vorgänge, denn da die Bewegung der Elektrizitätsmengen in Elektrolyten mit der Bewegung von Ionen verknüpft ist, so besteht der Strom im Elektrolyten in Bewegungen von Anionen nach der Anode und von Kationen nach der Kathode hin. Hierdurch erfolgt in der Lösung zunächst um die Anode eine Anhäufung negativer, und um die Kathode eine Anhäufung positiver Elektrizitätsmengen, welche alsbald den weiteren Stromdurchgang verhindern müsste, wenn nicht dafür gesorgt wird, dass der Überschuss der Elektrizität und damit der Ionen an beiden Elektroden vernichtet wird. Dies geschieht an der Kathode, indem man den Kationen positive Elektrizität entzieht; an der Anode müssen die Anionen ihre Ladung aufgeben. Die Ionen verwandeln sich dadurch in neutrale Stoffe, und diesen Vorgang nennt man Elektrolyse.

Die Elektrolyse ist also dadurch bedingt, dass Elektrizitätsmengen durch die Grenzfläche eines Elektrolyts hindurchtreten. Gewöhnlich bestehen solche Begrenzungen in Leitern erster Klasse, doch hat schon Faraday<sup>1)</sup> gezeigt, dass beim Übergang der Elektrizitätsmengen in den Elektrolyt und aus ihm auch Elektrolyse erhalten wird, wenn man die Elektrizität aus Spitzen durch die Luft übergehen lässt, und in neuerer Zeit hat Gubkin<sup>2)</sup> diesen Versuch wiederholt und, wie zu erwarten, bestätigt gefunden.

Elektrolyse geht nach der eben gegebenen Begriffsbestimmung beispielsweise auch in Voltaschen Ketten vor sich. Gewöhnlich beschränkt man allerdings die Bezeichnung auf solche Vorgänge an den Elektroden, welche durch Anwendung äusserer elektrischer Energie auf einen zusammengesetzten Leiter hervorgebracht werden, doch wäre eine solche Einschränkung willkürlich und nicht im Wesen der Sache begründet.

Die an den Elektroden verlaufenden Vorgänge sind auch bei gleichen Zusammenstellungen verschieden, je nachdem die Elektrode als Kathode oder Anode dient. In der Folge sollen die Elektroden stets in dieser Weise bezeichnet werden; die Namen positive oder negative Elektrode, sowie die Angabe der Stromrichtung sind unklar und irreführend; im Daniellschen Element wird das Zink meist positiv genannt, während es doch, wenn das Kupfer zur Erde abgeleitet ist, negativ elektrisch ist.

<sup>1)</sup> Exp. Res. V, § 462 u. ff.

<sup>2)</sup> Wied. 32, 114. 1887.

Auch die Angabe: der positive Strom geht vom Kupfer zum Zink, ist nur richtig für die metallische Leitung ausserhalb der Kette; in der Kette geht der Strom vom Zink zum Kupfer. Die Bezeichnung als Anode (Zink) und Kathode (Kupfer) ist dagegen ganz unzweideutig.

2. **Primäre und sekundäre Produkte.** Wenn das Ion seine Elektrizitätsmenge eingebüsst hat, so befindet es sich häufig nicht in einem existenzfähigen Zustande. Die einzige Gruppe von Ionen, welche alsdann ohne weitere Änderung noch bestehen können, sind die Metalle, und es ist der Erwägung wert, ob nicht eine weitere elektrische Eigenschaft, welche für die Metalle charakteristisch ist, ihre Leitfähigkeit erster Art, mit diesem Umstande in Zusammenhang steht. Alle nicht-metallischen Ionen haben nach dem Übergange in den unelektrischen Zustand nur eine schnell vorübergehende Existenz, und die Stoffe, die man an den Elektroden erhält, sind Produkte der Umbildung aus den unelektrisch gewordenen Ionen.

Man unterscheidet demgemäss seit Faraday primäre und sekundäre Produkte der Elektrolyse. Nach dem gesagten wird man nur die aus Ionen umgebildeten Metalle als primäre Produkte ansehen dürfen. Alle anderen Stoffe, die man an den Elektroden erhält, sind als sekundär aufzufassen. Gewöhnlich wird der aus Ionen gebildete Wasserstoff oder das abgeschiedene Chlor u. s. w. gleichfalls als primäres Produkt der Elektrolyse bezeichnet, indem man alle Produkte, deren Zusammensetzung von der der Ionen nicht verschieden ist, unter diese Kategorie bringt. Indessen wird Wasserstoff und Chlor nicht im Zustande einzelner Atome entwickelt, wie sie als Ionen existiert haben, sondern als molekulares Gas; an den Elektroden erfolgt die Umwandlung  $2\text{H} = \text{H}_2$ , resp.  $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$ , und die Gase sind demnach sekundär<sup>1)</sup>.

Sekundäre Produkte können auf folgende Weise entstehen:

a) Die unelektrisch gewordenen Ionen polymerisieren sich. Beispiel  $2\text{H} = \text{H}_2$ ,  $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$  u. s. w.

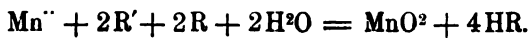
b) Die Ionen setzen sich in sich zu anderen Produkten um, wobei gewöhnlich mehrere miteinander reagieren. So giebt das Ion der

<sup>1)</sup> Die Metalle haben im Gegensatz zu Wasserstoff, Chlor u. s. w. bekanntlich in Gasform Molekeln, die aus einzelnen Atomen bestehen; gleiches gilt für gelöste und daher sehr wahrscheinlich für feste Metalle. Der entscheidende Grund für die eben gemachte Unterscheidung liegt indessen in dem Umstande, dass zu der Überführung einer bestimmten Menge Metall in den Ionenzustand und der Rückverwandlung der Ionen in Metalle in Summa (theoretisch) keine Energie verbraucht wird. Das gleiche gilt nicht für Chlor oder Wasserstoff, und daher ist bei diesen eine Zustandsänderung vorauszusetzen. Diese Verhältnisse drücken sich in den elektromotorischen Spannungen aus und sind daher erst später zu behandeln.

Essigsäure  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  nach  $2\text{CH}_3\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2$  Äthan und Kohlendioxyd.

c) Die Ionen reagieren mit dem Wasser der Lösung. So tritt z. B. bei der Elektrolyse von Eisensalzen zuweilen (namentlich bei verdünnten Lösungen) Wasserstoff auf, indem die Reaktion erfolgt  $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . Die Ionen der meisten anorganischen Sauerstoffsäuren  $\text{RH}$  reagieren in dem Sinne  $4\text{R} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{RH} + \text{O}_2$ .

d) Die Ionen reagieren mit den Bestandteilen des Elektrolyts. So wirkt elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff auf vorhandene Salpetersäure unter Ammoniakbildung:  $3\text{H} + \text{HNO}_3 = \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei der Elektrolyse von Mangansalzen erhält man an der Anode Superoxyd. Hierbei findet gleichzeitig eine Reaktion nach c) statt; der Vorgang lässt sich folgendermassen formulieren, wenn  $\text{R}'$  das Anion ist



Es wird also neben dem Superoxyd eine zweifach äquivalente Menge freier Säure gebildet.

e) Die Ionen reagieren mit der Substanz der Elektroden. Dies tritt z. B. bei der Kette nach Leclanché ein, wo durch das in Lösung tretende Zink das Ammonium aus dem Chlorammonium des Elektrolyts verdrängt wird, und auf den Braunstein der Kathode nach dem Schema  $2\text{NH}_4^+ + 2\text{MnO}_2 = 2\text{NH}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  einwirkt. Sehr häufig tritt der Fall an der Anode ein, wenn diese aus einem Metall besteht; statt dass die Anionen ihre negative Elektrizität abgeben, lässt das Metall Kationen in die Flüssigkeit treten, was dem ersten Vorgang elektrisch äquivalent ist. Dies gilt sicher für den Fall, dass das gebildete Salz löslich ist; im Falle es unlöslich ist, wird man den Vorgang zunächst so auffassen, dass das Anion seine Ladung an die Elektrode abgibt und mit dem Metall derselben zu neutralem festem Salz zusammentritt.

Man kann aber auch diesen Fall als nach dem ersten Schema vor sich gehend ansehen: indem Ionen des Metalls in die Lösung treten, vereinigen sie sich mit den Anionen, und das gebildete Salz schlägt sich nieder. Mir erscheint sogar diese Ansicht als die angemessenere, doch sehe ich zwischen ihr und der zuerst angegebenen noch keinen praktischen Unterschied.

Diese Wirkung der Anionen auf die Substanz der Elektroden ist eine sehr energische, der von den Metallen nur Platin und Iridium widerstehen. Auch Kohle wird bei langer Anwendung als Anode oxydiert und geht in verschiedene Produkte über, unter denen Mellithsäure,

oder eine Substanz vorkommt, welche bei weiterer Oxydation in Mellithsäure übergeht<sup>1)</sup>.

Von derartigen Nebenwirkungen findet meist nicht eine ausschliesslich statt, sondern es verlaufen mehrere nebeneinander. Welche Vorgänge eintreten, und in welchem Mengeverhältnis, hängt von den stattfindenden Umständen ab, unter welchem die Temperatur, die Stromdichte (Stromstärke dividiert durch die Oberfläche der Elektrode) und bei gelösten Elektrolyten die Konzentration der Lösung die wichtigsten sind.

3. **Polarisation.** Je nach der Beschaffenheit des Elektrolyts und der Elektroden hat man zwei Hauptfälle zu unterscheiden. Entweder ändert sich beim Stromdurchgange der Zustand der Elektrode und ihrer Umgebung nicht wesentlich, oder es tritt eine wesentliche Änderung ein. Im ersten Falle bleibt der Potentialunterschied zwischen Elektrolyt und Elektrode beim Stromdurchgange unverändert, und die Elektrode heisst unpolarisierbar. Im zweiten Falle ändert sich der Potentialunterschied, und zwar stets in dem Sinne, dass der Stromdurchgang erschwert wird; unterbricht man in diesem Falle nach einiger Zeit den primären Strom und schliesst die Elektroden durch einen metallischen Leiter, so entsteht in diesem ein entgegengerichteter Strom, den man den Polarisationsstrom nennt.

Streng unpolarisierbar ist keine Elektrode. Die Definition einer solchen, wie sie hier und früher (S. 815) gegeben wurde, dass der Zustand an einer solchen unverändert beim Stromdurchgange bleiben solle, ist streng genommen unerfüllbar. Denn wenn man auch die Elektroden aus dem Metall des Kations des angewandten Elektrolyts herstellt, so werden doch durch den Strom stets Konzentrationsänderungen der elektrolytischen Lösungen an den Elektroden hervorgerufen, durch welche entgegengerichtete elektromotorische Kräfte veranlasst werden. Selbst wenn man solche Konzentrationsänderungen durch Anwendung geschmolzener Elektrolyte ausschliesst, so bleiben noch die elektrothermischen Wirkungen an den Elektroden (S. 949) übrig, die sich im allgemeinen nicht ausschliessen lassen.

Indessen sind diese Gegenwirkungen von der Natur, dass sie freiwillig, durch Diffusion oder Wärmeleitung verschwinden, und daher durch Begünstigung dieser Vorgänge, sowie durch Anwendung geringer Stromdichte beliebig klein im Verhältnis zur Stromstärke gemacht werden können. Sie sollen daher zu den nicht wesentlichen Änderungen gezählt werden, die oben bei der Definition der unpolarisierbaren Elektroden

---

<sup>1)</sup> Bartoli und Papasogli, Gazz. chim. ital. 11, 468. 1882.

vorgesehen wurden. Von den Eigenschaften solcher Elektroden hat im wesentlichen das vorige Kapitel gehandelt; im gegenwärtigen beschäftigen wir uns mit den Eigenschaften polarisierbarer Elektroden.

Solche liegen vor, wenn durch den Stromdurchgang die Beschaffenheit des Elektrolyts oder der Elektrode eine solche Änderung erleidet, die durch freiwillig und unabhängig von der Elektrizitätsbewegung eintretende Vorgänge nicht beseitigt wird, und die eine Änderung des Potentialunterschieds zwischen beiden bedingt.

**4. Messung der Polarisation.** Beim Durchgange des Stromes durch einen Elektrolyt hat man es im allgemeinen mit zwei Elektroden zu thun, an welchen beiden Elektrolyse und gegebenen Falles Polarisation erfolgt. Es ist dringend geboten, die auftretenden Potentialänderungen einzeln zu untersuchen und nicht, wie es fast allgemein geschieht, ihre Summe. Am einfachsten geschieht dies, indem man eine Elektrode unpolarisierbar macht, was in fast allen vorkommenden Fällen möglich ist. Es ist dabei nicht erforderlich, den Strom durch die unpolarisierbare Elektrode zu schicken, man kann vielmehr ohne weiteres eine Hilfselektrode anbringen, die man zur Stromleitung benutzt; die unpolarisierbare Elektrode muss dann so gestellt sein, dass sie von dem Potentialgefälle zwischen den beiden thätigen Elektroden nicht getroffen wird.

Daraus ergibt sich folgende, von Fuchs<sup>1)</sup> angegebene Methode. Man leitet den Strom mittels zweier Elektroden durch den Elektrolyt und bringt eine dritte unpolarisierbare Elektrode in dem Elektrolyt so an, dass sie ausserhalb der Stromlinien liegt. Dies erreicht man am einfachsten, wenn man die Hilfselektrode in der Verlängerung der Verbindungslinie zwischen beiden stromzuführenden Elektroden anordnet und zwar hinter die, deren Polarisation gemessen werden soll, und das Ganze symmetrisch in ein grösseres, den Elektrolyt enthaltendes Gefäss bringt.

Den gleichen Dienst leistet die von Fuchs angegebene Anordnung Fig. 64, wo ABC eine mit dem Elektrolyt gefüllte, mit drei Stützen versehene Röhre ist;

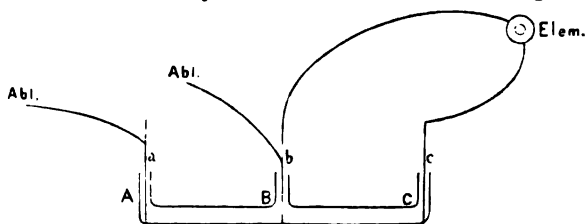


Fig. 64.

a ist die indifferente, b und c die stromleitenden Elektroden. Nur hat man dafür Sorge zu tragen, dass die Röhre nicht zu wenig Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Pogg. 156, 158. 1875.

fasst, da sonst die Zusammensetzung derselben bei B und C allzusehnell eine Änderung erleidet.

Man misst auf diese Weise den Potentialunterschied zwischen den Elektroden in a und b und kann, wenn das Potential der Elektrode a gegen die Lösung bekannt ist, die der polarisierten Elektrode b bestimmen. Als unpolarisierbare Elektrode benutzt man entweder amalgamiertes Zink in Zinksulfat (vgl. Fig. 40, S. 628) oder besser Quecksilber mit Quecksilberchlorür unter normaler Chlorkaliumlösung.

Die Methode kann zu irrtümlichen Ergebnissen führen, wenn erhebliche Änderungen, wie die Bildung schlechtleitender Überzüge u. dergl., an der Berührungsfläche zwischen der Elektrode b und der Lösung platzgreifen. Unter solchen Verhältnissen kann ein grösserer oder geringerer Anteil der zwischen b und c befindlichen äusseren elektromotorischen Kraft zwischen b und den unveränderten Teil der Flüssigkeit zu liegen kommen, und man erhält zu grosse Werte. Ein sehr auffälliges Beispiel solcher Art ist von Streintz<sup>1)</sup> beobachtet worden.

Es ist deshalb vielfach ein anderes Verfahren in Anwendung gebracht worden, bei welchem der elektrolysierende Strom im Augenblicke der Potentialmessung durchbrochen wird. Nach den ältesten Versuchen Gautherots und Ritters<sup>2)</sup>, welche den Gegenstrom der Polarisation, den sie entdeckt hatten, längere Zeit nach Unterbrechung und Ansschaltung des primären Stromes beobachteten, hat sich bei späterer Forschung die Notwendigkeit ergeben, den Zeitraum zwischen der Unterbrechung des primären Stromes und der Messung der Polarisation möglichst kurz zu wählen. Die Wippe von Poggendorff<sup>3)</sup>, der Unterbrecher von Siemens<sup>4)</sup> dienen zu diesem Zweck. Dabei erweist es sich zweckmässig, den Wechsel zwischen dem polarisierenden Strom und der Messvorrichtung nicht nur einmal vorzunehmen, sondern häufig und regelmässig zu wiederholen, um einen konstanten Endzustand zu erreichen. Die Frage, wie oft zu diesem Zweck der Wechsel vorzunehmen ist, hat durch F. M. Raoult<sup>5)</sup> eine Untersuchung erfahren; es ergab sich, dass hundert Wechsel in der Sekunde ausreichend waren; eine weitere Vermehrung brachte keine Änderung in dem gemessenen Werte der Polarisation mehr hervor. Doch hängt dies einigermassen von der Natur des Elektrolyts und der Elektrode ab.

<sup>1)</sup> Wied. 17, 841. 1882.

<sup>2)</sup> Vogts Neues Magazin 4, 832. 1802 und 6, 104. 1803 nach Wied. Elektr. II, 642.

<sup>3)</sup> Pogg. 61, 586. 1844.

<sup>4)</sup> Wied. Elektr. II, 648.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (4) 2, 326. 1864.

Sehr bequem ist es, den Stromwechsel durch eine elektromagnetisch angetriebene Stimmgabel auszuführen. Die genauere Beschreibung einer einfachen, zu diesem Zwecke dienenden Anordnung ist nach meinen Angaben von M. Le Blanc<sup>1)</sup> mitgeteilt worden. Man verbindet mit beiden Zinken der Stimmgabel Nadeln von Platin, welche bei der Schwingung abwechselnd in zwei verstellbare Quecksilbernäpfe tauchen. Die Nadeln sind von der Stimmgabel isoliert, dagegen untereinander und mit einer Schraubenklemme durch dünne Drähte leitend verbunden. Man führt von dieser Schraubenklemme eine Leitung nach der zu untersuchenden Elektrode; der eine Quecksilbernapf wird mit der zweiten stromführenden Elektrode unter Einschaltung der zersetzenden Säule, der andere Quecksilbernapf mit der Vorrichtung zur Messung der Polarisation und mit der indifferenten Elektrode verbunden.

Um gute Schwingungen der Stimmgabel zu erzielen, ist es wesentlich, erstens den Elektromagnet zwischen den Schenkeln nahe an der Biegung der Stimmgabel anzubringen, zweitens den Kontaktstift, welcher die selbstthätige Stromunterbrechung besorgt, nachgiebig zu machen, damit er die freie Schwingung der Schenkel nicht stört.

Zur Messung der elektromotorischen Kraft der Polarisation dient eine der S. 809 beschriebenen Methoden, wobei wegen der Inkonstanz derselben die elektrometrischen Methoden den unbedingten Vorzug vor den galvanometrischen verdienen. Elektrometer mit grösserer Kapazität, z. B. das Lippmannsche, sichern die ruhige Einstellung.

Bei Messungen im Gebiete der Polarisation ist es besonders wichtig, sich darüber klar zu werden, was man messen will. So selbstverständlich diese Regel klingt, so ist sie doch hier besonders häufig ausser acht gelassen worden. Wie sich aus dem folgenden ergeben wird, sind die Grunderscheinungen hier einfach genug: sie sind aber von einer grossen Anzahl Nebenerscheinungen begleitet, welche je nach der Versuchsanordnung mehr oder weniger in den Vordergrund treten und unter Umständen ein sehr mannigfaltiges und unübersichtliches Versuchsbild entstehen lassen.

**5. Maximum und Minimum der Polarisation.** Infolge der That-  
sache, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation sehr schnell nach Aufhebung der Elektrolyse abnimmt, hat sich das Interesse der Physiker, welche sich mit der Messung derselben beschäftigten, vorwiegend auf die Ermittlungen jenes Anfangswertes, des Maximums der Polarisation, gerichtet.

---

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 470. 1890.

Aus den entsprechenden Untersuchungen hat sich indessen schliesslich als allgemeines Ergebnis nur herausgestellt, dass es ein solches Maximum im eigentlichen Sinne nicht giebt. Je mehr man die elektromotorische Kraft des elektrolysierenden Stromes und die Stromdichte steigert, um so höher kann man die Gegenkraft der Polarisations steigern. Bei Aluminiumelektroden in verdünnter Schwefelsäure hat Streintz<sup>1)</sup> mittels des Stimmgabelunterbrechers, also nach Öffnung des elektrolysierenden Stromes, anodische Polarisierungen bis zu 17 Volt beobachtet. Dieser Fall ist allerdings der äusserste, doch zeigt sich bei allen bisher bekannt gewordenen Untersuchungen die erwähnte Steigerung, wenn auch in geringerem Masse.

Viel rationeller ist es, an Stelle des Maximums das Minimum der Polarisation aufzusuchen, d. h. diejenige elektromotorische Kraft, welche eben noch eine regelmässige Elektrolyse erzwingt. Diese ist für bestimmte Verhältnisse von Konzentration, Temperatur, Elektrodenbeschaffenheit u. s. w. in der That als ein bestimmter Wert anzusehen, welcher den elektrischen und somit auch (S. 809) den chemischen Potentialunterschied zwischen den der Elektrolyse unterworfenen Stoffen und den Produkten, die aus ihnen durch die Elektrolyse entstehen, angiebt.

Versuche in dieser Richtung sind nicht sehr häufig angestellt worden. Zunächst hat Berthelot<sup>2)</sup> in ziemlich primitiver Weise durch Zusammenstellung von Ketten verschiedener elektromotorischer Kraft und durch die Beobachtung, ob Gasabscheidung eintritt, oder nicht, Beobachtungen angestellt, deren Deutung er infolge seiner irrigen Meinung, dass die Wärmetönung ein Mass für die umwandelbare Energie der chemischen Vorgänge sei, ganz verfehlte. Später hat Le Blanc<sup>3)</sup> die Methode ausgebildet, indem er zunächst durch eine Nebenschlusseinrichtung die Abstufung der elektromotorischen Kraft des elektrolysierenden Stromes verfeinerte, sodann aber die Grenze des regelmässigen Stromdurchganges mittels eines empfindlichen Galvanometers ermittelte. Auf diesem Wege ergab sich eine Anzahl bemerkenswerter Resultate, auf welche späterhin zurückzukommen sein wird.

**6. Das Gesetz der Polarisation.** Durch die Vorgänge der Elektrolyse wird an polarisierbaren Elektroden eine elektromotorische Gegenkraft hervorgerufen, die erfahrungsmässig folgenden Gesetzen folgt. Solange die elektromotorische Kraft der äusseren Stromquelle einen

<sup>1)</sup> Wied. 32, 119. 1887.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 89. 1882.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 299. 1891.



bestimmten Wert nicht übersteigt, ist die elektromotorische Gegenkraft nahezu gleich der primären. Ist aber ein bestimmter Grenzwert erreicht, so wächst die elektromotorische Gegenkraft oder die Polarisation nur langsam mit der Steigerung der äusseren Kraft und behält einen fast konstanten Wert bei. Alsdann ist die Elektrode in bestimmtem Sinne unpolarisierbar geworden.

Dieser Zustand tritt dem früher gesagten gemäss ein, wenn die neue Beschaffenheit der Elektrode und des Elektrolyts durch den Strom eine solche geworden ist, dass sie durch weitere Stromsteigerung keine Änderung erfährt. Um dies durch ein Beispiel zu erläutern, nehmen wir die kathodische Polarisation von Platin in Säurelösungen. Bei schwachen elektromotorischen Kräften findet nur eine einmalige Elektrizitätsbewegung statt, ohne dass es zu einem dauernden Strom kommt; steigert man die elektromotorische Kraft, so erhält man schliesslich einen Punkt, an welchem ein dauernder Strom zu stande kommt, und Wasserstoffblasen sich an der Kathode entwickeln. Die Stromstärke  $i$  lässt sich dann und darüber hinaus durch die Formel

$$i = \frac{\pi - p}{r}$$

darstellen, wo  $\pi$  die äussere elektromotorische Kraft,  $p$  eine von der Natur der Elektrode, des Elektrolyts und von der Temperatur abhängige Grösse vom Charakter einer elektromotorischen Kraft und  $r$  den gesamten Widerstand des Stromkreises bedeutet. Die elektromotorische Kraft  $p$  führt den Namen der Polarisation oder des Polarisationsmaximums.

7. Theorie. Diese Verhältnisse, deren vorangegangene Schilderung nur einen idealen Grenzfall darstellt, von welchem thatsächlich mancherlei Abweichungen zu beobachten sind, führen zu folgender Auffassung der Vorgänge. Zwischen dem Elektrolyt und der Elektrode besteht von vornherein irgend ein Potentialunterschied, welcher zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht führt. Die Ladung derselben befindet sich einerseits im Metall, andererseits im Elektrolyt und kann in letzterem dem Faradayschen Gesetz gemäss nur durch eine Ansammlung von Ionen zu stande kommen. Im einfachsten Falle eines Metalles in der Lösung eines seiner Salze kommt diese Doppelschicht in der S. 854 geschilderten Weise als Gleichgewichtszustand zwischen dem Unterschiede des elektrolytischen Lösungsdruckes und des osmotischen Gegendruckes einerseits, und der elektrostatischen Anziehung (oder Abstossung) zwischen der Elektrode und dem Kation andererseits zu stande. Versucht man nun, den Potentialunterschied zwischen Metall und Elektrolyt zu

vergrössern, derart z. B., dass man dem Metall ein höheres positives Potential erteilt, so wird das Gleichgewicht gestört; positiv geladene Ionen verlassen die Elektrode so lange, bis wieder Gleichgewicht vorhanden ist. Da in dem Elektrolyt nach der Voraussetzung die gleichen Kationen schon in reichlicher Menge vorhanden sind, so erfolgt durch diesen Vorgang keine wesentliche Konzentrationszunahme derselben, der Potentialunterschied bleibt unverändert, und der Strom kann sich unter dem Druck ebenderselben elektromotorischen Kraft in den Elektrolyt hineinbewegen, welche an die metallische Elektrode gelegt worden ist, d. h. der Strom bewegt sich wie in einem homogenen Leiter.

Ganz dieselbe Betrachtung gilt für den umgekehrten Fall, dass man das Potential der Elektrode zu erniedrigen sucht; dann treten Kationen aus der Lösung an die Elektrode über, bis wieder der frühere oder „natürliche“ Potentialunterschied zwischen beiden hergestellt ist.

Anders werden die Verhältnisse, wenn die Substanz der Elektrode von der der Kationen verschieden ist. Nehmen wir zunächst den idealen Grenzfall, dass die Substanz der Elektrode gar keine Kationen in den Elektrolyt sendet, und geben wir ihr ein mässiges positives Potential von der Ordnung eines Volt gegen diesen, wie es z. B. Kohle oder Platin freiwillig zeigt. Dann bildet sich eine Doppelschicht aus, deren im Elektrolyt belegene Seite aus Anionen besteht, die sich in solcher Dichte anordnen, dass der fragliche Potentialsprung vorhanden ist. Hierzu ist ein Energieaufwand erforderlich, und es stellt sich ein Gleichgewicht her, welches weiteren Elektrizitätsbewegungen ein Ende macht. Wird das positive Potential der Elektrode vermindert, so kann sich eine entsprechende Zahl von Anionen entfernen; es erfolgt eine einmalige Elektrizitätsbewegung, die aber wieder auf einen Gleichgewichtszustand führt, welcher keinen Strom zu stande kommen lässt. Auf diese Weise kann man weiter gehen, doch nur bis zu einem bestimmten Punkte.

Gelangt man nämlich mit dem Potentialunterschiede zwischen dem Elektrolyt und der Elektrode zu dem Werte, welcher zwischen eben diesem Elektrolyt und dem Metall des Kations besteht, so kann man nicht weiter heruntergehen. Sowie man versucht, das Potential weiter zu vermindern, werden nicht weitere Anionen abgestossen, sondern es erfolgt ein Zufluss positiver Elektrizität durch Abgabe der Ladungen von Kationen an die Elektrode, wobei sich die Substanz der Kationen metallisch abscheidet. Von diesem Augenblicke an verhält sich die Elektrode wie die vorher geschilderte und behält weiterhin einen konstanten Potentialunterschied gegen den Elektrolyt bei; dies ist der Polarisationswert bei kathodischer Polarisation.

Wird statt des Metallsalzes eine Säure angewendet, so gelten ganz dieselben Betrachtungen. Der Grenzwert, welcher erreicht wird, ist durch den Potentialunterschied einer mit Wasserstoff unter dem vorhandenen Druck beladenen Elektrode gegen die Säure gegeben. Nach den Erörterungen auf S. 897 ist dieser Potentialunterschied unabhängig von dem Material der Elektrode, wenn diese in der Säure unauflöslich ist. Wie die Verhältnisse sich bei auflöslichen Elektroden gestalten, wird alsbald erörtert werden.

Es finden sich in der Litteratur Angaben darüber, dass man in der Siedhitze oder unter stark vermindertem Druck Wasser (d. h. verdünnte Säuren) zwischen Platinelektroden, durch elektromotorische Kräfte zersetzen könne, welche weit geringer sind, als die unter gewöhnlichen Verhältnissen erforderliche von rund 2 Volt. Die Ursache davon liegt darin, dass der durch den Wasserstoff verursachte Potentialunterschied auf kleinere Werte gebracht werden kann, indem man den Partialdruck des Wasserstoffs entsprechend vermindert, wie das die Formel auf S. 859 lehrt. Dadurch, dass man die Lösung unter einen Druck bringt, welcher eben etwas kleiner ist, als ihr Dampfdruck, kann man Dampfblasen erzeugen, in denen der Partialdruck des Wasserstoffs sehr klein ist, und auf diese Weise die Wasserstoffentwicklung ermöglichen. Theoretisch hat diese Möglichkeit keine Grenze, doch werden gegebenen Falls doch gewisse Werte wegen experimenteller Schwierigkeiten kaum überschritten werden.

Diese Versuche haben deshalb die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil sie eine scheinbare Verletzung des Energieprinzips enthalten, indem durch elektromotorische Kräfte, deren kalorisches Äquivalent viel kleiner ist, als die Verbrennungswärme des entstehenden Knallgases, die Zersetzung bewirkt wird. Thatsächlich liegt keine Verletzung vor, da das Minus an Energie der Umgebung als Wärme entzogen wird. Dieser Umstand lässt sich auch nicht als eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auffassen, ebensowenig, wie die Thatsache, dass z. B. bei der Dampfbildung oder isothermen Ausdehnung eines Gases die Energie, welche dabei in nach aussen abgegebene Arbeit sich verwandelt, gleichfalls als Wärme der Umgebung entzogen wird. Denn der Satz, dass keine freiwillige Abkühlung möglich ist, gilt nur für Kreisprozesse, die hier nicht vorliegen.

8. **Polarisation der Anoden.** Durch anodische Polarisation von Metallen in den Lösungen ihrer Salze ist, wie S. 943 gezeigt worden ist, ebensowenig eine Änderung ihres Potentials gegen den Elektrolyt

möglich, wie durch kathodische Polarisation. Anders liegen die Verhältnisse wieder bei Elektroden aus abweichendem Material.

Haben wir z. B. Kohle in Chlorwasserstofflösung, so wird sich zunächst zwischen beiden irgend ein Potentialunterschied herstellen, der praktisch von Zufälligkeiten, insbesondere von in geringer Menge anwesenden Verunreinigungen abhängig sein wird. Wir nehmen an, was meist eintreten wird, dass die Kohle positiv gegen den Elektrolyt ist. Dann ist sie von einer Hülle von Chlorionen umgeben, welche die äussere Belegung der vorhandenen Doppelschicht bilden. Steigert man das positive Potential der Kohle, so wird die Belegung dichter, bis das Potential erreicht ist, welches zwischen Kohle, die mit Chlor unter dem vorhandenen Druck beladen ist, und dem Elektrolyt besteht. Eine weitere Steigerung ist nicht möglich, weil alsdann so viele Chlorionen unter Abgabe ihrer negativen Ladungen sich in Chlormolekeln verwandeln würden, bis das dem Gleichgewicht entsprechende Potential wieder hergestellt ist; das Maximum der Polarisation ist erreicht.

Besteht die Anode, statt aus indifferentem Material, aus einem Metall, z. B. Kupfer, so ist im ersten Augenblick der Berührung, theoretisch gesprochen, das Metall unendlich negativ gegen die Säure (S. 852). Bringt man nun eine endliche negative Potentialdifferenz zwischen beiden an, so treten einige Kupferionen in die Lösung über, bis der osmotische Gegendruck erreicht ist, welcher diesem Potentialunterschiede entspricht: die Elektrode polarisiert sich. Verschiebt man die Potentialdifferenz weiter im positiven Sinne, so wird dieser Vorgang sich fortsetzen; jedem Potential entspricht ein bestimmter Gehalt der (äusserst verdünnten) Kupferlösung, und ein dauernder Strom tritt nicht ein.

Sowie aber eine Lösung endlicher Konzentration entstanden ist, so werden sehr grosse Elektrizitätsmengen durchgehen müssen, um den Gehalt an Kupfer so weit zu ändern, dass eine merkliche Änderung des Potentials die Folge ist. Alsdann ist wieder ein Polarisationswert erreicht, der praktisch als ein Maximum angesprochen werden kann, obwohl er es noch nicht im strikten Sinne ist. Steigert man aber den Gehalt an Kupfersalz bis zur Sättigung, dann wird durch weiteren Stromdurchgang eine Steigerung des Potentialunterschiedes nicht mehr hervorgerufen, und man hat wie in den früheren Fällen auch streng theoretisch ein Maximum der Polarisation erreicht.

Was für das Kupfer dargelegt wurde, gilt in entsprechender Weise für andere Metalle. Nur in dem Falle, dass die Metalle schon für sich Wasserstoff aus den Säuren entwickeln, haben andere Betrachtungen einzutreten, welche später mitgeteilt werden sollen.

Die zu erreichende anodische Polarisation ist also bei der Anwendung von metallischen Elektroden, welche als Kationen in Lösung gehen können, von der Natur des Metalls abhängig und entspricht dem Potentialunterschied zwischen diesem und seiner Salzlösung. Da wegen der steten Anwesenheit des Luftsauerstoffs bei der Berührung der meisten Metalle mit Elektrolyten sich alsbald Lösungen ihrer Salze von analytisch zwar sehr kleiner, elektromotorisch aber sehr grosser Konzentration bilden, so sind die beobachtbaren Potentiale zwischen Metallen und Elektrolyten mit anderem Kation dem Maximalwert der anodischen Polarisation dieser Metalle meist schon so nahe, dass sie nur noch eine sehr geringe Steigerung des Potentials gestatten; sie erscheinen daher, praktisch gesprochen, anodisch unpolarisierbar. Nur bei den edlen Metallen, Quecksilber, Silber, Gold, lassen sich einigermassen erhebliche anodische Polarisationen beobachten.

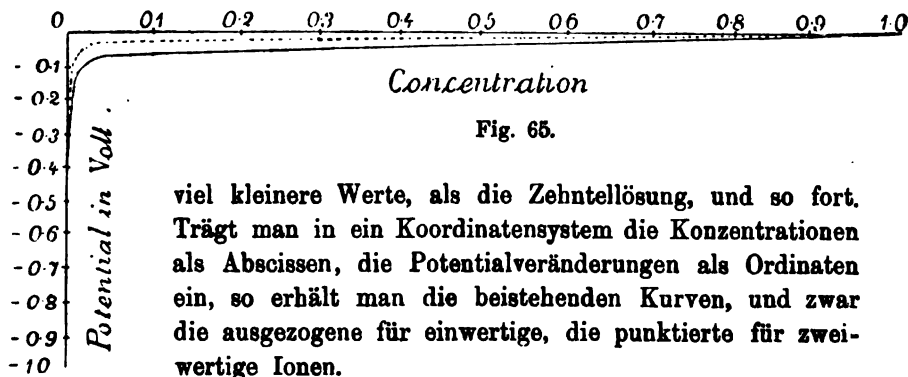
9. Graphische Erläuterungen. Um die im letzten Abschnitt geschilderte Periode der veränderlichen Polarisation in ihren einzelnen Teilen besser übersehen zu können, wollen wir die Änderungen zahlenmässig verfolgen. Wird die maximale Konzentration, bei welcher die Salzlösung gesättigt ist, eins genannt, so hat eine Lösung von zehnfach geringerer Konzentration gegen den Elektrolyt ein Potential, dessen Betrag um

$$\Delta\pi = \frac{0.0002 T}{n_e} \log 10 = \frac{0.0002 T}{n_e}$$

geringer ist. Für Zimmertemperatur und ein einwertiges Kation ( $n_e = 1$ ) beträgt dies

$$\Delta\pi = 0.058 \text{ Volt.}$$

Eine Lösung von hundertfach geringerer Konzentration hat um ebenso



Da die Abscissen als Mass der Konzentration auch den durch-

gegangenen Elektrizitätsmengen proportional sind, so sieht man, wie die ersten Elektrizitätsmengen das Potential zunächst ungeheuer schnell ansteigen lassen; die Kurve biegt dann mit schneller Wendung um, und über  $c = 0.1$  hinaus ist ihr Anstieg nur sehr gering geworden. Der erste Teil der Kurve entspricht der Periode der veränderlichen Polarisation, der zweite dem (praktischen) Maximum derselben. Ist die Löslichkeit des entstehenden Salzes sehr gering, wie z. B. bei Chlorsilber, so ist auch die der Abscisse eins entsprechende Elektrizitätsmenge noch sehr klein; die Kurve wird stark von links nach rechts zusammengesoben und erlangt fast die Gestalt eines von beiden Koordinatenachsen gebildeten rechten Winkels, wenn man als Abscissen die Elektrizitätsmengen nimmt. Das Gebiet, wo die veränderliche Polarisation in das Maximum übergeht, ist dann experimentell unzugänglich. Je grösser die Löslichkeit des Salzes wird, um so mehr legt die Kurve sich für gleiche Elektrizitätsmengen nach rechts, und beide Gebiete gehen weniger plötzlich ineinander über.

Diese Darlegungen gelten nicht nur für den Fall der anodischen Polarisation der Metalle, sondern für alle Polarisationsvorgänge, bei denen eine Sättigung erreicht wird, also insbesondere für solche, bei denen Gase abgeschieden werden. Wenn Wasserstoff an Metallen oder Chlor an Kohle ausgeschieden wird, so ist gleichfalls eine veränderliche Periode vorhanden; denn da die ersten Spuren eines Gases von der gasfreien Flüssigkeit theoretisch gesprochen mit unendlich grosser Kraft aufgenommen werden, so muss in jeder Lösung von Salzsäure von vornherein freies Chlor und freier Wasserstoff in molekularem Zustande, wenn auch in unwägbare geringen Spuren, anwesend sein. Durch die zunehmende anodische Polarisation an der Kohle steigert sich dort die Menge der Chlorionen und daher auch die Menge des freien Chlors, welche beide nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts in einem bestimmten Verhältnis anwesend sein müssen, und so nimmt bei weiterer Steigerung der Polarisation die Menge des freien Chlors zu, bis die Konzentration erreicht ist, bei welcher die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist. Jetzt kann die Konzentration des Chlors nicht mehr dauernd erhöht werden, da es in der Masse entweicht, als neues Chlor entsteht.

Für die kathodische Polarisation mit Wasserstoff gelten dieselben Betrachtungen. Da der Wasserstoff in den wässrigen Flüssigkeiten nur sehr wenig löslich ist, wird der Sättigungszustand sehr schnell erreicht. Beim Chlor erstreckt sich dagegen wegen seiner viel bedeutenderen Löslichkeit die veränderliche Periode über ein viel weiteres Gebiet.

**10. Störungen.** Der bisher geschilderte ideale Verlauf der Elektrolyse und Polarisation lässt sich nicht leicht rein verwirklichen, da er von mancherlei Störungen getrübt wird, die in der Natur der Sache liegen und sich zwar einschränken, aber nicht völlig beseitigen lassen.

Zunächst sind die Konzentrationsänderungen zu erwähnen, welche den Vorgang der Elektrolyse unvermeidlich begleiten. Sie sind für eine gegebene Elektrizitätsmenge um so geringer, je grösser die Elektrodenflächen sind, d. h. sie sind der Stromdichte proportional. Nun ist aber auch die Erreichung des Polarisationsmaximums von der Stromdichte in gleichem Sinne abhängig. Zu jeder chemischen Polarisation bildet sich also unvermeidlich eine parallel gehende Konzentrationspolarisation durch die Überführung der Ionen aus, welche sich jener hinzufügt. Das Zeichen dieser Polarisation hängt von dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Ionen, sowie davon ab, was sich bei der Elektrolyse an den Elektroden bildet. Da diese Verhältnisse in gegebenem Falle als bekannt, resp. als berechenbar vorausgesetzt werden können, so macht ihre Berücksichtigung keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Bei verdünnten Lösungen sind die Konzentrationsänderungen durch die Elektrolyse meist nicht sehr auffällig. Sehr deutlich werden sie aber bei konzentrierten Lösungen und bewirken alsdann die Erscheinungen der unipolaren Leitung. Solche sind zuerst von Erman<sup>1)</sup> bereits im Jahre 1806 beobachtet worden. Bringt man zwischen die Poldrähte einer Voltaschen Säule ein Stück trockener Seife, so findet keine Leitung statt. Verbindet man die Seife mit der Erde, so zeigt sich die Kathode abgeleitet, die Anode isoliert. Wird zwischen die Anode und die Seife eine feuchte Tuchscheibe gebracht, so findet alsbald vollständige Leitung statt. Die Seife kann somit negative Elektrizität nicht aufnehmen, wohl aber positive. Die Ursache dieser Erscheinungen ist, dass die Anode sich alsbald durch Elektrolyse mit einer Schicht Fettsäure umkleidet, welche für sich nicht leitet; ist Wasser zugegen, so löst sich in diesem Alkali aus der Seife auf, welches die Leitung vermittelt.

Ähnliche anodisch unipolare Leitung zeigt nach Erman trockenes Eiweiss. Auch konzentrierte Schwefelsäure hat ausgeprägte unipolare Leitung, doch sind wegen ihres flüssigen Zustandes kleine Elektroden und starke Ströme, d. h. grosse Stromdichten erforderlich, um die Erscheinung deutlich zu zeigen.

Ein weiterer störender Umstand, der in seinem Verhalten dem der

---

<sup>1)</sup> Gilb. 22, 32. 1806.

Konzentrationsänderungen ganz analog ist, liegt in den elektrothermischen Wirkungen, welche an jeder Elektrode vor sich gehen (S. 949). Da die Polarisierung im allgemeinen von der Temperatur in hohem Grade abhängig ist, und zwar je nach den Umständen mit positivem oder negativem Koeffizienten, so müssen die Wärmeentwicklungen und -absorptionen, welche mit dem Stromdurchgange an den Elektroden verbunden sind, gleichfalls ihren Einfluss auf die beobachteten elektromotorischen Kräfte üben. Auch diese Wirkungen wachsen mit der Stromdichte, verschwinden aber viel schneller nach dem Öffnen des Primärstromes, als die Konzentrationsänderungen, weil die Wärmeleitung viel schneller erfolgt, als die Diffusion.

Neben diesen Wärmetönungen, die der ersten Potenz der Stromstärke proportional sind und mit dem Sinn des Stromes ihr Zeichen wechseln, treten gelegentlich noch andere auf, welche von den Widerständen herrühren, dem Quadrat der Stromstärke proportional und von der Stromrichtung unabhängig sind. Sie finden, wenn der Elektrolyt gleichförmigen Querschnitt hat, gleichförmig in seiner ganzen Erstreckung statt; sind aber die Elektroden klein, und bilden sich an ihnen Schichten grösseren Widerstandes aus, so kann bei erheblichen Stromstärken dort die Wärmeentwicklung sich dermassen steigern, dass Dampfbildungen und Glüherscheinungen auftreten. Wird dadurch der Strom unterbrochen, so erfolgt eine Abkühlung, der Elektrolyt gerät wieder auf einen Augenblick mit der Elektrode in Berührung, es erfolgt eine neue Erhitzung, und so fort. Es tritt dann eine Art Selbstopunterbrechung des Stromes wie beim Wagnerschen Hammer oder der elektrischen Schelle ein, deren einzelne Phasen so schnell aufeinander folgen, dass die Erscheinung ein stetiges Aussehen annimmt.

Derartige Erscheinungen sind schon lange bekannt<sup>1)</sup>. Dass es sich um einen intermittierenden Vorgang handelt, ergibt sich aus der von Richarz<sup>2)</sup>, sowie von Koch und Wüllner<sup>3)</sup> gemachten Beobachtung, dass ein im Nebenschluss eingeschaltetes Telephon ein sausendes Geräusch hören lässt.

**11. Gemischte Elektrolyte.** Zur Erleichterung des Verständnisses vieler elektrolytischer Erscheinungen betrachten wir den Fall, dass zwei verschiedene Elektrolyte gleichzeitig in einer Lösung zugegen sind. Die Beteiligung der verschiedenen Ionen an der Stromleitung ist bereits früher (S. 620) behandelt worden; sie erfolgt einfach im zusammengesetzten

<sup>1)</sup> Vgl. Wied., Elektr. IV, § 1127 u. ff.

<sup>2)</sup> Wied. 39, 72. 1890.

<sup>3)</sup> Wied. 45, 761. 1892.



Verhältnis der Konzentration jeder Ionenart und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. An der Elektrode tritt jedoch ein ganz anderes Verhalten ein. Da die verschiedenen Ionen im allgemeinen bei ganz verschiedenen Potentialunterschieden zwischen Lösung und Elektrode ihre elektrischen Ladungen aufgeben, so wird bei langsam gesteigerter elektromotorischer Kraft zunächst das Ion ausschliesslich die Umwandlung erleiden, welches diese Umwandlung bei dem geringsten Werte derselben erleidet. Aus einem Gemenge von Jodkalium und Chlorkalium scheidet sich daher an einer indifferenten Anode zunächst ausschliesslich Jod aus, obwohl durch den Strom Chlor und Jod wegen ihrer gleichen Wanderungsgeschwindigkeit in gleichem Verhältnis zur Anode geführt werden, wie sie in der Lösung vorhanden sind.

Da die ausgeschiedenen Jodmengen demgemäss mehr betragen, als die Zahl der durch den Strom hinzugeführten Jodionen, so findet eine verhältnismässig starke Verminderung der Konzentration der letzteren an der Anode statt, und bei andauerndem Strom werden sie schliesslich fast völlig verbraucht. Aldann muss das Potential gesteigert werden, um einen weiteren Übergang des Stromes an die Elektrode zu erreichen, und man gelangt in Kürze zu dem Potential, bei welchem Chlor in Freiheit tritt. Nach dem früher Dargelegten findet weder das Ende der Jodausscheidung, noch der Anfang der Chlorausscheidung an einem theoretisch scharf definierbaren Punkte der elektromotorischen Kraft statt; beide Vorgänge verlaufen vielmehr asymptotisch ineinander. Wohl aber sind die elektromotorischen Kräfte, bei denen die letzten analytisch nachweisbaren Spuren Jod verschwinden, und die ersten Spuren Chlor erscheinen, voneinander durch einen ansehnlichen Sprung von 0.3 bis 0.4 Volt geschieden.

Ganz ähnliche Betrachtungen gelten für den Fall der elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus gemischten Lösungen, und man kann durch Einhaltung bestimmter elektromotorischer Kräfte eine analytisch völlig ausreichende Trennung derselben bewirken. Trotz der vielfachen Anwendungen elektrolytischer Metallabscheidungen zu analytischen Zwecken ist dies einfache Prinzip bisher übersehen worden; man hatte meist im Interesse möglichst schneller Abscheidung starke Ströme und demgemäss hohe elektromotorische Kräfte angewendet. Erst von H. Freudenberg<sup>1)</sup> ist diese Anwendung bemessener elektromotorischer Kräfte zur Trennung von Metallen benutzt worden und hat sich gut bewährt. Zur Zeit liegt nur eine kurze Mitteilung darüber

---

<sup>1)</sup> B. 1892, 2492.

vor, die weiteren Ergebnisse der in meinem Laboratorium im Gange befindlichen Arbeit entsprechen jenen ersten Resultaten.

Die vorstehenden Erscheinungen sind in hohem Masse von der Stromdichte abhängig. Je schneller unter gegebenen Umständen die leichter umwandelbaren Ionen verbraucht werden, um so weniger werden sie durch Diffusion aus den angrenzenden Schichten ersetzt werden können, und um so eher werden die anderen Ionen in den Vorgang hineingezogen. Für eine gegebene Mischung von Elektrolyten und eine gegebene Elektrodenfläche wird also mit steigender Stromstärke das Verhältnis zwischen den beiden ausgeschiedenen Stoffen sich stetig zu gunsten des schwerer abscheidbaren Ions verschieben, bis es als Grenzwert das Verhältnis erreicht, in welchem beide Ionen durch den Strom herangeführt werden. Diese Erscheinungen sind praktisch bei der galvanoplastischen Abscheidung von Messing aus gemengten Lösungen von Kupfer- und Zinksalzen bekannt geworden: bei schwachen Strömen scheidet sich nur Kupfer aus, und zur Erzielung eines Niederschlages von bestimmter Zusammensetzung ist das Innehalten bestimmter Verhältnisse beider Salze und bestimmter Stromdichten erforderlich.

Man findet häufig die Erscheinungen der Ausscheidung eines einzigen Stoffes aus gemengten Elektrolyten in der Gestalt erklärt, dass zwar mehrere (z. B. Chlor neben Jod) ausgeschieden werden, dass aber sekundär das freigewordene Chlor das vorhandene Jodid zersetze, indem es Jod ausscheide und das entsprechende Chlor bilde. Eine solche Auffassung ist aber, wie Le Blanc<sup>1)</sup> hervorgehoben hat, nicht haltbar. Denn die Elektrolyse erfolgt ganz und gar bei dem niedrigeren (dem Jod entsprechenden) Potential, bei welchem Chlor in messbarer Menge überhaupt nicht ausgeschieden werden kann. Es wäre zudem widersinnig, anzunehmen, dass die Elektrizitätsbewegung über das höhere Potential hinweg zu einem niedrigeren erfolge, während die Möglichkeit unmittelbarer Bewegung zu diesem Potential vorliegt. Es würde ein solcher Vorgang dem vergleichbar sein, dass das Wasser eines Baches freiwillig über einen Damm seinen Weg nimmt, während es daneben eine Schleuse für unmittelbaren Durchgang findet. Erst wenn der Zufluss so gross geworden ist, dass die Schleuse ihn nicht mehr bewältigen kann, wird der Damm überschwemmt; dies entspricht der Mitausscheidung von Chlor bei gesteigerter Stromstärke.

**12. Metastabile Zustände.** Palladium giebt, wenn es mit Wasserstoff polarisiert wird, das gleiche Potential gegen die Lösung, welches

---

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 318. 1891.

in einer Gaskette mit Wasserstoff und Palladium erhalten wird. In diesem Falle sind demnach keine passiven Widerstände vorhanden, und die gemessenen Grössen entsprechen wirklichen Gleichgewichtszuständen, die dem Gesetz unterliegen: Wenn zwei Gebilde auf eine Weise im Gleichgewicht sind, so sind sie auf alle Weise im Gleichgewicht. Es ist schon betont worden, dass diesem Gesetz gemäss alle Elektroden, an denen sich Wasserstoff entwickelt, den gleichen Potentialunterschied gegen den Elektrolyt zeigen müssen.

Nun ist aber zu beachten, dass die Ausscheidung von Wasserstoffgas an einer Elektrode, an welcher Wasserstoffionen ihre positiven Ladungen abgeben, kein notwendiger Vorgang ist. Es sind vielmehr hier eben solche Überschreitungen des Durchschnittspunktes zweier Zustandskurven zu erwarten, wie sie allgemein eintreten und zu den metastabilen Zuständen überhitzter Flüssigkeiten, überdrückter Dämpfe, übersättigter Lösungen, überkühlter Schmelzen u. s. w. führen. Die beiden hier in Betracht kommenden Zustände sind der Wasserstoff, wie er nach dem Verlust der positiven Ladung des Ions vorhanden ist und vermutlich teils als adsorbierte Schicht an, teils als absorbierter oder gelöster Stoff in der Elektrode besteht, und gasförmiger Wasserstoff. Sind die Bedingungen für die Bildung des letzteren nicht günstig, so kann die erste Form sich in Mengen und Zuständen anhäufen, welche weit von dem Gleichgewicht mit dem Gase entfernt sind, und zwar in dem Sinne, dass sie eine viel grössere Menge freier Energie enthalten als dieses, wie dies ja die Eigenschaft aller derartigen metastabilen Zustände ist.

Ein Umstand, welcher die Ausbildung solcher Zustände ungemein begünstigt, ist der kapillare Druck, welchen eine Gasblase innerhalb einer Flüssigkeit erfährt. Dieser ist umgekehrt proportional dem Radius der Blase und wächst für Bläschen von molekularer Grössenordnung auf sehr bedeutende Werte. Infolgedessen ist die Möglichkeit von Übersättigungserscheinungen insbesondere in solchen Fällen gegeben, wo durch den elektrolytischen Vorgang Gase entstehen. Ferner wird die Anwesenheit rauher und poröser Körper, welche die Bildung von Blasen in Flüssigkeiten, die mit Gas übersättigt sind, befördern, der Entstehung übersättigter Gaslösungen entgegenwirken, während sehr glatte und gleichförmige Flächen sie umgekehrt in hohem Grade befördern werden.

Diese Betrachtungen geben über eine grosse Zahl Erscheinungen bei der galvanischen Polarisation Auskunft, welche bisher als ebenso viele Unregelmässigkeiten dagestanden haben. Nach den eben erwähnten Darlegungen muss ein nicht säurezersetzendes Metall, welches mit gasförmigem Wasserstoff an seiner Oberfläche im Gleichgewicht oder

gesättigt ist, gegen Zink in Zinksulfat einen positiven Potentialunterschied von etwa 0.75 V haben. Grössere Potentialunterschiede deuten auf unvollständige Sättigung hin, kleinere auf Übersättigung. Nun fand F. Streintz<sup>1)</sup> nach der Methode der alternierenden Verbindungen diesen Potentialunterschied der Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure für Palladium gleich 0.73 bis 0.74, für Platin 0.65 bis 0.70, für Gold 0.60 bis 0.62, für Silber 0.25 bis 0.54, für Quecksilber endlich gar — 0.10 bis — 0.15 Volt. Während demnach Palladium und Platin infolge ihrer Fähigkeit, Wasserstoff aufzunehmen, keine oder keine erhebliche Übersättigung zu stande kommen lassen, ist diese bei den nicht Wasserstoff absorbierenden Metallen Gold und Silber schon sehr ausgesprochen. Dabei ist zu erwähnen, dass Streintz die kleinen Werte an blankpolierten Silberplatten fand, während die grösseren eintraten, wenn sich das Silber durch Elektrolyse mit einem grauen Überzug von feinzerteiltem Metall bedeckt hatte, wodurch die Übersättigung, wie bekannt, erschwert wird.

Die ganz ausnahmsweise dastehenden Werte für die Polarisation des Quecksilbers sind nicht auf irgendwelche Fehler in der Beobachtung zurückzuführen, denn Le Blanc fand später<sup>2)</sup> für Chlorwasserstoffsäure den gleichen Wert — 0.15 V. Vielmehr sind sie ein Zeichen für die ausserordentlich hohe Übersättigung, welche der Wasserstoff an der Quecksilberoberfläche, die offenbar das Äusserste an Glätte und Gleichförmigkeit darbietet, was überhaupt herstellbar ist, erreichen kann. Nach der vielbenutzten Formel ergibt sich, dem Potentialunterschied von  $0.75 + 0.15 = 0.90$  V gegen den normalen Wert entsprechend, der Druck, welcher auf eine Lösung wirken müsste, um eine solche Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung hervorzubringen, zu  $2 \times 10^{15}$  Atmosphären, was, wenn man das Absorptionsgesetz bis zu diesem Umfange als gültig annehmen wollte, einen osmotischen Druck von  $10^{12}$  Atmosphären ergeben würde<sup>3)</sup>.

Während demnach die Messung der Wasserstoffpolarisation, wie sie durch elektrolytische Abscheidung des Wasserstoffs erhalten wird, im

<sup>1)</sup> Wied. 33, 465. 1838. Leider sind die Potentialunterschiede, obwohl sie gegen Zink in Zinksulfat gemessen worden sind, in der Abhandlung nur in Bezug auf eine unpolarisierte Platte desselben Metalls umgerechnet mitgeteilt, wodurch eine sehr störende Ungenauigkeit willkürlich in die Ergebnisse hineingebracht worden ist.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 476. 1890.

<sup>3)</sup> Dieser Druck ist sehr viel grösser, als ihn eine Blase von molekularen Dimensionen ( $10^{-8}$  cm) in ihrem Inneren vermöge der Oberflächenspannung ausüben könnte, denn dieser würde sich auf etwa  $10^4$  Atmosphären belaufen.

allgemeinen zu hohe Werte giebt, werden bei der Anwendung der betreffenden Metalle in der Gaskette umgekehrt zu niedrige erhalten. So fand Beetz für Platin und Wasserstoff in der Gaskette 0.88 V, also einen zu grossen Wert, während polarisiertes Platin (s. o.) 0.65 bis 0.70, also einen zu kleinen, gezeigt hatte. Es ist von grossem Interesse, vergleichende Versuche in dieser Richtung anzustellen, wobei besondere Sorgfalt auf die Erlangung wirklicher Gleichgewichtszustände zu verwenden wäre.

Wie man aus diesen Auseinandersetzungen ersieht, ist das sogenannte Maximum der Polarisation im allgemeinen ein sehr verwickeltes Phänomen, und das wissenschaftliche Interesse daran liegt mehr in der Trennung der verschiedenen Umstände, welche dabei in Frage kommen, als in der Bestimmung der Zahlenwerte, welche man unter bestimmten Umständen erlangt.

Es ist noch eine weitere Anzahl Thatsachen bekannt, welche in den vorangegangenen Betrachtungen ihre Erklärung finden. So behält die Kette aus Zink, verdünnter Schwefelsäure, Platin bei starkem Strom mit platinirten Platinelektroden eine höhere elektromotorische Kraft, als wenn man blankes Platin anwendet. Die Ursache davon ist von jeher im „leichteren Entweichen“ des Wasserstoffs gesucht worden; eine rationelle Erklärung, warum das schwere Entweichen die elektromotorische Kraft vermindert, war damit freilich nicht gegeben.

Damit steht im Zusammenhange, dass die Polarisation blanker Platinplatten viel grösser ist, als die platinirter Platten<sup>1)</sup>. Poggendorff, welcher diese Thatsache feststellte, ermittelte gleichfalls, dass sowohl bei kathodischer wie bei anodischer Polarisation in verdünnter Schwefelsäure diese Erscheinung zu beobachten ist.

**13. Verhalten des Palladiums.** Sehr regelmässige Übersättigungserscheinungen lassen sich am Palladium erhalten, dessen grosse Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff die Verhältnisse durchsichtiger erscheinen lässt, als sie bei anderen Metallen sind. An die älteren Versuche von Graham<sup>2)</sup> anknüpfend, zeigte Thoma<sup>3)</sup>, dass Palladiumdraht durch die Beladung mit Wasserstoff eine der aufgenommenen Wasserstoffmenge proportionale Verlängerung erfährt. Wird Palladium durch Elektrolyse mit Wasserstoff übersättigt, so verliert es bei der Unterbrechung des Stromes sehr schnell den Wasserstoff bis auf eine bestimmte Menge, welche dem Atmosphärendruck entspricht, und welche beliebig lange in

<sup>1)</sup> Poggendorff, Pogg. 70, 177. 1847.

<sup>2)</sup> Pogg. 136, 317. 1869.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. ph. Ch 3, 69. 1889.

dem Metall verbleibt, wenn man die Fortführung des Wasserstoffs vermindert.

Wird Palladium als Kathode mit Wasserstoff übersättigt, so nimmt es um so mehr Wasserstoff auf (was an der Verlängerung erkannt werden kann), je grösser die Stromdichte, oder die in der Zeiteinheit abgeschiedene Wasserstoffmenge ist, so dass zwischen dieser und der Verlängerung eine ganz bestimmte Beziehung besteht. Gleichzeitig nimmt das Potential des mit Wasserstoff übersättigten Palladiums (das gegen

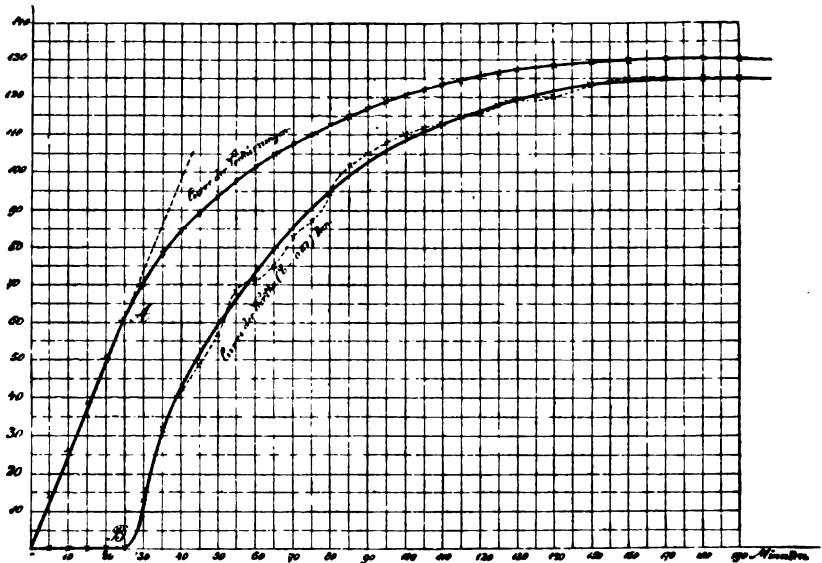


Fig. 66.

Zink in Zinksulfat gemessen wurde) ab; es wurden Werte von 0.75 V bis 0.44 V beobachtet. Den Zusammenhang zwischen den Längenänderungen und den elektromotorischen Kräften zeigt die beistehende Fig. 66.

Der Potentialfall von 0.75 bis 0.44 V, welches der niedrigste erreichbare Wert war, entspricht einer Zunahme des Lösungsdruckes des Wasserstoffs im Verhältnis von 1:10000.

**14. Quecksilber und Amalgame.** Mit dem besonderen Verhalten des Quecksilbers hängt zusammen, dass man Metalle, die für sich sofort Wasser zersetzen, leicht mit Quecksilber legiert als Amalgame erhalten kann. Nicht nur Kadmium und Zink, die man auch ohne Quecksilber in metallischem Zustande leicht elektrolytisch zur Ausscheidung bringt, sondern auch Magnesium, Baryum, Strontium, Calcium und die Alkalimetalle werden als Amalgame erhalten, wenn man Lösungen ihrer Salze

mit einer Kathode von Quecksilber elektrolysiert. Zwar ist wahrscheinlich das Potential dieser Amalgame gegen die Lösungen merklich geringer, als das der reinen Metalle, doch liegt es immerhin noch etwa — 1.6 V, also um einen sehr erheblichen Betrag, unter dem der Flüssigkeit.

Eine weitere hieran sich schliessende Thatsache ist die, dass festes Natriumamalgam mit Wasser stürmisch Wasserstoff entwickelt; sowie es aber flüssig geworden ist, geht die Wasserstoffentwicklung nur mehr sehr langsam vor sich. Ebenso beruht darauf das Verhalten des amalgamierten Zinks gegen Säuren. In all diesen Fällen ist zunächst die elektromotorische Kraft und somit die Tendenz zur chemischen Reaktion dieselbe, wie früher; der Zustand der Oberflächen gestattet aber bei Quecksilber und flüssigen Amalgamen eine viel weiter gehende Übersättigung mit Wasserstoff, dass eine entsprechend grössere Polarisation möglich wird, die den Vorgang hemmt.

Die Erscheinungen sind wesentlich daran gebunden, dass sich Wasserstoff, oder allgemein ein Gas bei der Reaktion bildet. Wenn das nicht der Fall ist, wie z. B. bei der Überführung von Trichloressigsäure in Essigsäure, oder bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, so hat die Beschaffenheit der Oberfläche, soweit die bisherigen mangelhaften Versuche dies zu beurteilen gestatten, keinerlei Einfluss.

**15. Die Wasserstoffentwicklung durch Metalle.** Metalle, deren Potential gegen ihre Lösungen niedriger ist, als 0.1 V, sind, allgemein gesprochen, im stande, auf wässrige Säurelösungen unter Entwicklung von Wasserstoff einzuwirken. Es sind dies die Metalle von den Alkalimetallen ab bis zum Blei, welches an der Grenze steht. Von der Grösse des Potentialunterschiedes hängt die Geschwindigkeit der Einwirkung in erster Linie ab, doch ist noch eine ganze Anzahl anderer Ursachen für den Verlauf massgebend, von denen zuerst die im vorigen Paragraphen erörterte Möglichkeit der Bildung übersättigter Wasserstofflösungen in Betracht kommt.

Es ist bereits erwähnt worden, dass die flüssigen Amalgame der wasserstoffentwickelnden Metalle in hohem Masse diese Fähigkeit infolge ihrer idealen Oberflächenbeschaffenheit besitzen. Aber auch reine Metalle von ziemlich beträchtlichem Potentialunterschiede, z. B. reines Zink, löste sich, wie de la Rive schon vor langer Zeit bemerkt hat, in Säuren nur äusserst langsam, dagegen sofort, sowie das Zink mit einem anderen, edleren Metall in Berührung gebracht wird, wobei der Wasserstoff sich ausschliesslich an dem fremden Metall entwickelt. Besonders wirksam ist dabei Platin. Hier ist der Vorgang etwas verwickelter. Einerseits gestattet Platin (S. 986) nicht das Zustandekommen starker

Übersättigung des Wasserstoffs, so dass an demselben der durch das Hineindrängen der Zinkionen in die Lösung bedingte Übergang der Wasserstoffionen in Wasserstoffgas glatt erfolgen kann, andererseits umgiebt sich das Zink mit einer Hülle von Zinkionen (S. 854), welche die äussere Belegung der an seiner Oberfläche befindlichen Doppelschicht bilden, und es ist wohl denkbar, dass auch dadurch die Wasserstoffentwicklung an seiner Oberfläche gehemmt wird.

Die Stärke der Wasserstoffentwicklung durch ein Metall hängt unter sonst gleichen Umständen von der Konzentration der Säure ab, indem konzentrierte Säure reichlicher Wasserstoff entwickelt, als verdünnte. Ebenso bedingen schwache oder schlechtleitende Säuren eine geringere Wasserstoffentwicklung, als starke oder gutleitende Säuren. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen, indem zur Erlangung des gleichen Potentialunterschieds die Konzentration der an der Elektrode entstehenden übersättigten (unelektrischen) Wasserstofflösung sich in demselben Sinne ändern muss, wie die Konzentration der Wasserstoffionen in der Säurelösung.

Dies ist auch der Grund, weshalb reines Wasser so sehr viel schwächer wirkt, als eine Säurelösung. In reinem Wasser müssen auch Wasserstoff- und Hydroxylionen als vorhanden angenommen werden, doch entsprechend der geringen Leitfähigkeit des reinen Wassers (S. 642) in sehr geringer Zahl. Eine „normale“ Lösung von Wasserionen ( $1\text{ g H}^+$  und  $17\text{ g HO}^-$  im Liter) müsste eine Leitfähigkeit von etwa 500 Einheiten bei  $25^\circ$  besitzen, welches die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Hydroxyl ist. Die geringste von Kohlrausch beobachtete Leitfähigkeit, die den Umständen nach nur einen höchsten Wert darstellen kann, ist 0.00028, und daraus geht hervor, dass Wasser sicher keine stärkere Lösung seiner Ionen darstellt, als eine  $5 \times 10^{-7}$ -normale, es enthält also rund eine millionmal weniger Wasserstoffionen, als eine halbnormale Salzsäurelösung, und in demselben Verhältnis ist seine Reaktionsfähigkeit geringer. Daher kommt es, dass Metalle, welche wie Zink, Eisen, Kadmium noch leicht von verdünnten Säuren gelöst werden, von Wasser nur einen sehr langsamen Angriff erfahren.

Nehmen wir (S. 946) 0.2 V gemäss dem Potentialunterschied von 0.75 V gegen Zink als Potentialunterschied des mit Hilfe einer indifferenten Elektrode elektromotorisch wirksam gemachten Wasserstoffgases von einer Atmosphäre Druck gegen eine normale Säurelösung an, so würde für eine Lösung von  $10^6$ -fach geringerer Konzentration in Bezug auf Wasserstoffionen ein um 0.0002 Tlog  $10^6 = 0.35$  V niedrigeres Potential dem Gleichgewicht entsprechen. Auch dies verringerte Potential ist



ein Grund des viel schwächeren Angriffs der Metalle durch Wasser im Vergleich zu den Säuren.

Löst man ein Alkali in Wasser auf, so vermindert sich die Konzentration der Wasserstoffionen noch mehr, denn durch die Gegenwart des Alkalis wird eine starke Vermehrung der Hydroxylionen hervorgerufen, welche nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts in solchem Sinne wirkt, dass eine proportionale Verminderung in der Konzentration der Wasserstoffionen eintreten muss. Deshalb sind die unedlen Metalle in alkalischen Flüssigkeiten weniger oxydierbar, als in Wasser oder gar in Säuren. Bekannt ist diese Erscheinung am Eisen, welches in alkalischen Lösungen fast gar nicht vom Rost angegriffen wird. Ebenso ist es wohlbekannt, dass die Wasserstoffentwicklung des Natriumamalgams unter alkalischen Flüssigkeiten äusserst träge, unter sauren sehr viel lebhafter erfolgt.

Einige Metalle machen indessen eine Ausnahme und sind in alkalischen Flüssigkeiten nicht haltbar, wie insbesondere Zink und Aluminium. Hier treten indessen besondere Umstände insofern ein, als sich in den alkalischen Lösungen Zinkate und Aluminate bilden. Ebendiese Metalle zeigen auch besonders starke (negative) elektromotorische Kräfte, wenn sie mit edleren Metallen oder Oxydationsmitteln zu Ketten verbunden werden. Dies ist beim Zink von Grove, Joule, Poggendorff u. a. beobachtet und von J. H. Koosen<sup>1)</sup> etwas genauer untersucht worden; es ergab sich, dass der Potentialunterschied der Daniellischen und der Zink-Brom-Platinkette beim Ersatz der verdünnten Schwefelsäure durch Kali- oder Natronlauge um 0.5 bis 0.6 V erhöht wird.

Die Ursache dieser starken Änderung ist eine ähnliche, wie der entsprechende Einfluss des Cyankaliums auf Silber und Kupfer. In der alkalischen Zinklösung befindet sich das Zink als Kaliumzinkat,  $K_2O \cdot Zn$ , dessen Ionen  $2K^+$  und  $ZnO^{2-}$  sind. Nur in äusserst geringem Masse können aus letzterem Zinkionen nach der Reaktion  $ZnO^{2-} + 2H^+O = Zn^{2+} + 4OH^-$  entstehen, denn da Zinkhydroxyd in Kali löslich ist, so muss die Konzentration der Zinkionen in dieser Lösung noch viel geringer sein, als in einer rein wässrigen Lösung von Zinkhydroxyd. Durch diese Verhältnisse wird der Gegendruck der Zinkionen in der Lösung sehr herabgesetzt, und der Potentialunterschied muss in negativem Sinne wachsen.

Über Aluminium fand ich keine Angabe in der Litteratur. Ein Versuch gab mir für Aluminium in normaler Kalilauge gegen Aluminium

<sup>1)</sup> Wied. 82, 508. 1887.

in angesäuerter Chloraluminiumlösung 0.7 V. Den von Wiedemann<sup>1)</sup> mitgeteilten Zusammenstellungen entnehme ich ferner, dass Clifton für Zinn in Kalilauge und in Schwefelsäure 0.57 V fand. Auch Zinn ist ein Metall, dessen Hydroxyd in Kali löslich ist. Die Beispiele liessen sich leicht noch vermehren, doch liegen nur wenige einigermaßen zuverlässige Messungen vor.

**16. Angreifbare Elektroden.** In den vorangegangenen Auseinandersetzungen ist vielfach von der Annahme unangreifbarer Elektroden Gebrauch gemacht worden, insbesondere um die Verhältnisse der Ketten, in welchen Gase gebildet oder verbraucht werden, theoretisch klar zu legen. Andererseits musste betont werden, dass es (ausser vielleicht Kohle, welche keine bekannten Anionen zu bilden vermag) keine absolut unangreifbaren Elektroden giebt, indem jedes Metall Ionen aussenden muss, wenn es mit einem Elektrolyt in Berührung kommt, welcher noch keine solchen enthält. Man kann sich nicht damit helfen wollen, dass man auf die ausserordentliche Geringfügigkeit dieser Mengen schon im Falle des Kupfers, also um so mehr bei Silber, Gold und Platin hinweist. Denn gerade diese geringfügigen Mengen haben den allergrössten Einfluss auf die elektromotorischen Kräfte, auf deren Messung es in den erwähnten Fällen eben ankommt.

Denken wir uns eine Elektrode von Kupfer in verdünnter Schwefelsäure. Eine Spur des Metalls wird sich alsbald auflösen und wird, wenn das Metall kathodisch polarisiert wird, zum Teil wieder zur Ausscheidung gelangen. Während diese Ausscheidung erfolgt, wird der von der Konzentration der Kupferlösung abhängige Potentialunterschied immer mehr in dem Sinne verschoben, dass das Kupfer negativer gegen die Lösung wird. Ist das Potential erreicht, bei welchem die Entladung der Wasserstoffionen möglich wird, so erfolgt keine weitere Ausscheidung von Kupfer, sondern eine solche von Wasserstoff, und das Potential bleibt weiterhin konstant auf diesem Werte.

Für eine Elektrode aus anderem Metall — Silber, Gold, Platin — gelten die gleichen Überlegungen. Die schliesslichen Konzentrationen der Metallionen, bei welchen die Wasserstoffausscheidung beginnen muss, werden sehr verschieden sein, das Potential aber gegen den Elektrolyt, bei welchem die Wasserstoffabscheidung beginnt, hängt nur von der Konzentration der Wasserstoffionen ab und ist daher, theoretisch gesprochen, von der Natur der Elektrode unabhängig. Thatsächlich werden noch sekundäre Unterschiede möglich sein, welche von dem Grade

---

<sup>1)</sup> Elektrizität II, 714 u. ff.

der Übersättigung abhängen, welche der Wasserstoff an den verschiedenen Elektroden erreichen kann, und welche beim Quecksilber ungewöhnlich weit gehen (S. 986), doch sind dies keine wirklichen Gleichgewichtszustände in Bezug auf das normale Produkt der Elektrolyse, den gasförmigen Wasserstoff.

Wir gelangen also zu dem Ergebnisse, dass wir die Metalle trotz ihrer Angreifbarkeit durch Elektrolyte, welche sie nicht als Kationen enthalten, als unangreifbar behandeln dürfen, wenn sie als Kathoden, zunächst für Wasserstoffionen, dienen, indem durch eine Selbstregulierung sich die Auflöslichkeit unschädlich macht. Die Benutzung metallischer Elektroden in solchem Sinne ist demnach gerechtfertigt.

Eine Ausnahme ist nur für die Metalle zu machen, welche wie Zink, Kadmium, Eisen u. s. w. durch Wasserstoff überhaupt nicht aus ihren Lösungen reduziert werden. Doch ist bei solchen in Berührung mit Säuren ein Gleichgewichtszustand unter gewöhnlichem Druck überhaupt nicht möglich, und sie fallen daher von selbst aus der Betrachtung heraus.

**17. Die Elektrolyse von Salzen mit wasserzersetzenden Metallen.** Die historisch interessante Elektrolyse der Alkalisalze, welche von Berzelius und Hisinger studiert worden ist und ersteren zu seiner elektrochemischen Theorie geführt hatte, ergibt bekanntlich an der Kathode Wasserstoff und Alkali und an der Anode Sauerstoff und freie Säure. Für Berzelius waren Säure und Basis die primären Produkte der Elektrolyse, und daneben wurde die Zersetzung des Wassers angenommen. Letztere spielte in der Folge eine grosse Rolle. Es ist auf Erden nichts so oft elektrolysiert worden, wie verdünnte Schwefelsäure, und bis auf den heutigen Tag findet die Hypothese, dass es sich dabei um die Elektrolyse des Wassers handelt, welches „durch Schwefelsäure leitend gemacht worden ist“, ihre Vertreter.

Durch die im vierten Kapitel geschilderten Versuche von Daniell, und insbesondere die von Hittorf, sowie durch F. Kohlrauschs Entdeckung der unabhängigen Wanderung der Ionen ist diese Auffassung als falsch erwiesen worden. Das Wasser beteiligt sich nicht messbar an der Stromleitung, und der Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden können daher nicht die primären Produkte der Elektrolyse sein.

Diese Auffassung wurde dadurch bestätigt, dass alle Metalle, welche das Wasser nicht zersetzen, sich als solche bei der Elektrolyse ihrer Salze ausscheiden. Es ergab sich daraus der Schluss, dass z. B. bei der Elektrolyse des Natriumsulfats primär Natrium und die Atomgruppe  $\text{SO}_4$  ausgeschieden werden. Diese reagieren auf das vorhandene Wasser,

wodurch einerseits Wasserstoff und Natronlauge, andererseits Schwefelsäure und Sauerstoff entstehen.

Indessen ist doch auch diese Vorstellung, so allgemein sie gegenwärtig angenommen ist, von Einwänden nicht frei<sup>1)</sup>. Zur Elektrolyse von Alkalisalzen genügen geringere elektromotorische Kräfte, als sie umgekehrt bei der Anwendung von Alkalimetall sich ergeben würden, und es muss billig bezweifelt werden, dass die Abscheidung von Alkalimetall unter diesen Umständen überhaupt möglich ist. Ferner ergibt aber die genauere Betrachtung der Vorgänge folgendes. Es sind in der Lösung neben den Ionen  $\text{SO}_4^{--}$  Natriumionen vorhanden, welche letztere durch die angewandte elektromotorische Kraft an die Kathode gedrängt werden. Nehmen wir an, der Vorgang geschehe, wie gesagt; es bilde sich Natrium, und dieses reagiere auf das Lösungswasser unter Bildung von Natron und Wasserstoff. Natron ist in wässriger Lösung aber in Natriumionen und Hydroxylionen gespalten: das eben noch ausgestossene Natriumion ist wieder als solches da, nachdem es vorübergehend Natrium gewesen ist. Und worin besteht die Wirkung des Natriums auf das Wasser? Darin, dass es einem der (in sehr geringer Zahl anwesenden) Wasserstoffionen die positive Elektrizität entzieht, um selbst ein Ion zu werden, und neutrales Wasserstoffgas ausscheidet. Es wird also angenommen, dass bei Gegenwart des Ions mit schwächerer Verwandtschaft zur Elektrizität ( $\text{H}^+$ ) das Ion mit stärkerer Verwandtschaft ( $\text{Na}^+$ ) seine Ladung verlieren soll, um sie alsbald wieder dem schwächeren Ion zu entziehen.

Diesen Widersprüchen entgeht man, wenn man annimmt, dass zuvor bis zur Elektrode das Natrium den Transport der positiven Elektrizität übernommen hat, dass aber für die Abgabe der positiven Elektrizität an die Elektrode nicht das Natrium, sondern das Wasserstoffion in Anspruch genommen wird, welches seine Ladung bei viel geringerem Potentialunterschied abgibt, als das Natrium. Der Erfolg wird sein, dass sich an der Kathode die angelangten Natriumionen anhäufen; dazu kommen in gleicher Zahl Hydroxylionen aus dem Wasser, deren entsprechende Wasserstoffionen an Stelle der Natriumionen ihre Ladungen abgegeben und sich als gasförmiger Wasserstoff entfernt haben. Natrium plus Hydroxyl ist aber Natron; das Ergebnis ist also, ganz entsprechend dem Versuch, die Bildung einer dem Wasserstoff äquivalenten Menge von Natron und die Entwicklung von Wasserstoff. Entgegen der üblichen Vorstellung aber muss der Wasserstoff als primär aufgefasst werden.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 314. 1891.

Aus den eben dargelegten Betrachtungen lässt sich ein interessanter Schluss ziehen. Da es sich bei allen Salzen, deren Metalle Wasser zersetzen, nach dem Vorstehenden um den gleichen Vorgang, nämlich die Elektrolyse des Wassers, handelt, so müssen die entsprechenden elektromotorischen Kräfte der Polarisation gleich gross sein. Le Blanc<sup>1)</sup> fand für die elektromotorische Kraft, bei welcher eben ein Stromdurchgang zwischen Platinelektroden eintrat, in normalen Lösungen bei Zimmertemperatur folgende Werte:

|                                            |                            |
|--------------------------------------------|----------------------------|
| NaNO <sup>3</sup> — 2.15 V                 | NaCl — 1.98 V              |
| KNO <sup>3</sup> — 2.17 „                  | KCl — 1.96 „               |
| NiNO <sup>3</sup> — 2.11 „                 | LiCl — 1.86 „              |
| Sr(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> — 2.28 „ | SrCl <sup>2</sup> — 2.01 „ |
| Ca(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> — 2.11 „ | CaCl <sup>2</sup> — 1.89 „ |
| Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> — 2.25 „ | BaCl <sup>2</sup> — 1.99 „ |
| Mittel — 2.18 V                            | Mittel — 1.95 V            |

Die Zahlen jeder Reihe liegen so nahe bei einander, dass man die vorhandenen Abweichungen als sekundär betrachten kann.

18. **Einfluss der Stromdichte.** In einer kurzen Mitteilung über Versuche, die elektrolytische Abscheidung verschiedener Metalle betreffend, fasst Bunsen<sup>2)</sup> seine Erfahrungen in den Satz zusammen: „Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke, dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strom durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalls begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.“

Diese Mitteilung Bunsens hat zu mancherlei Diskussionen Anlass gegeben. Sie ist gelegentlich in dem Sinne der Theorie von Berzelius verwertet worden, nach welcher Säure und Metalloxyd die Teile sind, in welcher das Salz durch den Strom gespalten wird. Eine solche

<sup>1)</sup> Siehe Le Blanc, Ztschr. f. ph. Ch. 8, 299. 1891.

<sup>2)</sup> Pogg. 91, 619. 1844

Auffassung ist unzweifelhaft irrig; die Ionen oder Träger des elektrischen Stromes sind stets und überall einerseits Metall, andererseits Halogen oder das entsprechende Anion. Aber rein thatsächlich betrachtet, lässt sich gegen die Beobachtung, dass je nach der Stromdichte verschiedene Stoffe an den Elektroden ausgeschieden werden, nichts einwenden; sie kann nicht in Abrede gestellt, sondern muss erklärt werden.

Der Weg, den die Erklärung auf dem Boden der gegenwärtigen Anschauungen zu gehen hat, ist in den Darlegungen über die Elektrolyse von Gemengen und in denen über die Beteiligung des Wassers bei den Vorgängen an den Elektroden angedeutet. Bei der Elektrolyse des Chromchlorids wird, daran kann kein Zweifel sein, Chrom nach der Kathode und Chlor nach der Anode geführt. Ist der Strom wenig dicht, d. h. treten durch einen gegebenen Querschnitt der Elektrode in der Zeiteinheit nur geringe Elektrizitätsmengen, so wird das Kation abgeschieden, zu dessen Entladung der geringste Potentialunterschied genügt. Das ist der Wasserstoff der hydrolytisch aus dem Chromchlorid in geringer Menge abgespaltenen Salzsäure. Das zugehörige Chromhydroxyd bleibt kolloid oder als basisches Salz gelöst. Hieran schliesst sich bei etwas wachsender Stromdichte die Ausscheidung dieses Chromoxyds, wenn in der Zeiteinheit mehr entsteht, als durch Diffusion oder Fortführung die Elektrode verlässt. Wird die Stromdichte grösser, so dass in der Zeiteinheit mehr Elektrizität an die Elektrode übergeht, als von den anwesenden Wasserstoffionen geliefert werden kann, so geben die dreiwertigen Chromiionen eine Einheit ihrer Ladung ab und gehen in zweiwertige Chromoionen über. Reicht schliesslich auch diese Elektrizitätsmenge nicht mehr, so müssen auch die Chromoionen sich entladen, und es scheidet sich metallisches Chrom ab.

Jedem dieser Stadien entspricht ein höherer Potentialunterschied zwischen dem Elektrolyt und der Elektrode oder eine grössere Polarisation.

Der Einfachheit wegen ist bei der vorstehenden Darlegung der Mitwirkung der Ionen des Wassers nicht gedacht worden, doch dürfte es wohl auch unzweifelhaft sein, dass sie gegebenen Falls sich gleichfalls bethätigen. Nur wird, da sie in sehr geringer Menge vorhanden sind, relativ leicht der Grenzwert der Stromdichte erreicht, bei welchem ihre Bethätigung bereits aufhört. So wird z. B. bei der Elektrolyse von Zinksalzen bei sehr geringer Stromdichte Wasserstoff abgeschieden und Zinkhydroxyd gebildet, es genügen aber schon verhältnismässig mässige Stromdichten, um die Abscheidung von Zink in den Vordergrund treten zu lassen. Da es hierbei auf das Verhältnis zwischen Zinkionen und

Wasserstoffionen ankommt, so wird die Abscheidung von metallischem Zink leichter erreichbar sein, wenn die Lösungen konzentriert, als wenn sie verdünnt sind.

Metalle mit geringerem Potentialunterschied gegen den Elektrolyt scheiden sich schon bei kleineren Stromdichten metallisch ab, als solche mit grösserem Potentialunterschied. Denn die Ausscheidung des Metalls beginnt, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen infolge ihrer Vernichtung durch die Elektrolyse so gering geworden ist, dass der zu ihrer Abscheidung erforderliche Potentialunterschied den Wert erreicht hat, bei welchem die Metallionen ihre Ladungen abgeben. Durch Anwendung sehr dichter Ströme ist es Bunsen (a. a. O.) sogar gelungen, aus heissen gesättigten Lösungen der Chloride des Baryums, Strontiums und Calciums diese Metalle regulinisch zu gewinnen, allerdings unter Anwendung eines amalgamierten Platindrahtes, dessen glatte Oberfläche (vgl. S. 986) zur Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung besonders günstige Verhältnisse bot.

Aus der Thatsache, dass es möglich ist, auch aus wässerigen Lösungen wasserzersetzende Metalle auszuscheiden, ist endlich noch ein wichtiger Schluss zu ziehen. So viel Wasserstoff, als dem sich auscheidenden Metall äquivalent wäre, ist im allgemeinen, wenn man das gesamte, an der Elektrode vorhandene Wasser in Anspruch nehmen wollte, stets vorhanden. Für die Elektrolyse aber kommen nur die Wasserstoffionen in Betracht, und deren Konzentration ist, wie oben (S. 902) gezeigt worden ist, allerdings sehr gering. Werden nun die Wasserstoffionen durch Elektrolyse vernichtet, so ist reichlich Wasser vorhanden, aus dem sie sich wieder neu bilden können. Dass es trotzdem relativ leicht gelingt, die Metallabscheidung zu erzwingen, beweist, dass zur Neubildung der Wasserstoffionen aus der Wasserstoffmolekel eine bestimmte Zeit erforderlich ist. Aus den im dritten Bande darzulegenden Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich, dass diese Neubildung um so schneller erfolgt, je geringer die Konzentration der Ionen geworden ist; daher wird bei Metallen mit grösserem Potentialunterschied die Abscheidung von regulinischem Metall doppelt erschwert: einmal muss die Konzentration der Wasserstoffionen geringer gemacht werden, sodann aber bilden sich die verbrauchten Wasserstoffionen mit erhöhter Geschwindigkeit von neuem.

**19. Das Entladungspotential der Ionen.** Man kann sich die Verhältnisse der Elektrolyse in sehr übersichtlicher Weise veranschaulichen, wenn man jedem Ion eine bestimmte Tendenz, im Ionenzustande zu bleiben, zuschreibt, deren Betrag durch den Wert der elektromotorischen

Kraft gemessen wird, welche zur Ausscheidung des Ions im unelektrischen Zustande erforderlich ist. So wird Jod aus Jodiden bei weit geringeren elektromotorischen Kräften ausgeschieden, als Brom, und dieses bei geringeren als Chlor, und demgemäss haben die Halogene in dieser Reihenfolge eine steigende Tendenz für den Ionenzustand oder, da der Ionenzustand wesentlich durch die elektrische Ladung charakterisiert ist, eine steigende Verwandtschaft für negative Elektrizität. Ganz analoges gilt für die verschiedenen Kationen, resp. die entsprechenden Metalle. Diese Tendenz oder Verwandtschaft kann positiv oder negativ sein, d. h. der freiwillige Übergang kann im Sinne der Ionenbildung oder in dem des Aufgebens des Ionenzustandes erfolgen. Aus der S. 946 für die Metalle gegebenen Tabelle ersieht man, dass vom Zink bis zum Blei für mittlere Konzentrationen eine Tendenz zur Ionenbildung, vom Kupfer abwärts aber eine solche zum Aufgeben des Ionenzustandes besteht.!

Bei dem Gebrauch dieser ganz angemessenen Vorstellungen hat man indessen auf zwei Umstände acht zu geben. Die fraglichen Zahlen stellen nicht absolute Werte dar, denn wie wiederholt dargelegt worden ist, kann der Potentialunterschied zwischen einem Metall und einem Elektrolyt, theoretisch gesprochen, alle möglichen Werte zwischen  $-\infty$  und einem Maximum annehmen, wenn die Konzentration der Metallionen in dem Elektrolyt von Null bis zu dem durch die Löslichkeitsverhältnisse gebotenen Maximum ansteigt. Das zur Abscheidung des Ions erforderliche Potential hat also nur für eine bestimmte Konzentration einen bestimmten Wert, und wir haben die Konzentration von einem Gramm-molekulargewicht im Liter als normale gewählt.

In den meisten Fällen werden allerdings durch die Konzentrationsunterschiede unserer gewöhnlichen Versuchsflüssigkeiten nur geringe Potentialunterschiede bedingt, da eine Verdünnung im Verhältnis von 1:10 nur eine Änderung von höchstens 0.06 V hervorbringt. Doch giebt es Fälle, in denen weit grössere Werte in Frage kommen. So erfordert die Abscheidung von Wasserstoff aus Alkalilösungen, in denen die Konzentration der Wasserstoffionen ausserordentlich klein ist (rund  $10^{-12}$  = normal), um eine etwa 0.7 V höhere elektromotorische Kraft, als die Abscheidung von Wasserstoff aus Säurelösungen von normaler Konzentration der Wasserstoffionen. Ähnliches gilt für die Abscheidung von Metallen aus Lösungen, in denen sie in Gestalt komplexer Verbindungen vorhanden sind, z. B. von Silber aus Kaliumsilbercyanid.

Ausser von der Konzentration der Ionen ist der zur Elektrolyse erforderliche Potentialunterschied noch davon abhängig, in welchen Zustand das Ion übergeht. Zwar ist dieser Zustand in vielen Fällen



unzweideutig, insbesondere bei der Ausscheidung metallischer Kationen. Aber auch hier haben wir solche Beispiele von Verschiedenheiten; bei der Elektrolyse der Alkalisalze kommt es darauf an, ob die Kathode ein festes Metall oder Quecksilber ist; im ersten Falle scheidet sich Wasserstoff aus, im zweiten Metall.

Mannigfaltigere Verhältnisse zeigt bereits der Wasserstoff. Abgesehen von den früher geschilderten Einflüssen metastabiler Zustände, können die Wasserstoffionen durch sehr verschiedene Potentiale entladen werden, je nachdem sie in Wasserstoffgas übergehen müssen oder eine Elektrode vorfinden, auf die sie chemisch einwirken können. Eine solche Elektrode wird z. B. von Manganhyperoxyd gebildet, welches durch Wasserstoff in Manganoxydul und Wasser übergeht und daher die Wasserstoffionen äusserst leicht entladet. Ähnlich wirkt die Anwesenheit von gelösten Oxydationsmitteln in der Umgebung der Kathode. Von dieser Eigenschaft wird in der Groveschen und in der Bunsenschen Kette Anwendung gemacht, in welcher die Salpetersäure oder die Chromsäure als „Depolarisator“, d. h. als Erleichterungsmittel für die Entladung der Wasserstoffionen (die durch den Sauerstoff in Wasser übergeführt werden) dient.

Bei den Anionen liegen ähnliche Verhältnisse vielfältig vor. So kann man die anodische Polarisation durch Chlor beliebig vermindern, wenn man es nicht in Gasgestalt, sondern in eine Verbindung überführt. Ob diese ein Elektrolyt oder ein Nichtelektrolyt ist, kommt nicht in Betracht; so kann man die Chlorpolarisation ebensowohl durch Anwendung von Elektroden aus Zink oder ähnlichen Metallen vermindern, wie durch Aldehyd oder andere organische Stoffe, welche mit Chlor reagieren, die man der Lösung an der Anode zusetzt.

**20. Ammoniumamalgam und verwandte Stoffe.** Zusammengesetzte Ionen sind nur in seltenen Fällen im stande, ohne stoffliche Änderung fort zu bestehen, wenn ihnen ihre elektrischen Ladungen entzogen werden. Man ist daher genötigt, nach der Analogie auf ihre Existenz zu schliessen. Wenn auch gegenwärtig solche Schlüsse als keinen erheblichen Zweifeln unterworfen angesehen werden, so hat es doch einer langen geschichtlichen Entwicklung bedurft, bis man sich dazu entschlossen hat, die Existenz solcher nicht isolierbaren Dinge anzunehmen und nur die ganz besonderen methodischen Vorteile, welche dadurch erreicht werden, haben den Widerstand besiegt.

Eine der ältesten dieser hypothetischen Substanzen ist das Ammonium in den aus Ammoniak und Säuren entstehenden Verbindungen. Es ist zuerst die grosse Analogie dieser Verbindungen mit denen des

Kaliums gewesen, welche die Existenz des unbekannten Radikals  $\text{NH}^4$  nahe gelegt hat; dann die Analogie des elektrolytischen Verhaltens, auf die Daniell hingewiesen hat (S. 533). Über die Frage, ob im sogenannten Ammoniumamalgam wirklich Ammonium enthalten ist, haben die chemischen Methoden, welche man zur Entscheidung heranzuziehen versucht hat, keine bündige Auskunft geben können, wohl aber ist eine solche auf elektrochemischem Wege möglich gewesen.

Wenn Ammonium,  $\text{NH}^4$ , im Augenblick seiner Abscheidung aus dem Ionenzustande in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt, so muss die Elektrode, an welcher die Abscheidung geschieht, die Polarisation des Wasserstoffs zeigen. Kann es dagegen sich mit Quecksilber zu einem wirklichen Amalgam legieren, so wird dieses eine elektromotorische Kraft aufweisen, welche der der Alkalimetallamalgame nahe kommt. Nun zeigt Kaliumamalgam gegen Zink in Zinksalzen einen Potentialunterschied von rund  $-1.0\text{ V}$ , während mit Wasserstoff polarisiertes Quecksilber  $-0.15\text{ V}$  hat; der Unterschied ist somit erheblich genug.

Versuche über diesen Gegenstand sind von M. Le Blanc<sup>1)</sup> angestellt worden und entschieden mit aller Sicherheit für die Existenz des Ammoniumamalgams. In der nachstehenden Tabelle sind die beobachteten elektromotorischen Kräfte verzeichnet, die bei der Elektrolyse verschiedener Salze zwischen amalgamiertem Zink und einer Quecksilberkathode beobachtet wurden; die Versuche sind mit einem Stimmgabelunterbrecher (S. 973) angestellt worden.

|                  |                  |                       |                  |
|------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| Natriumchlorid   | $-1.07\text{ V}$ | Chlorid des Ammoniums | $-0.97\text{ V}$ |
| Kaliumchlorid    | $-1.10\text{ „}$ | „ „ Methylammoniums   | $-1.05\text{ „}$ |
| Lithiumchlorid   | $-1.26\text{ „}$ | „ „ Dimethyl „        | $-1.04\text{ „}$ |
| Magnesiumchlorid | $-1.08\text{ „}$ | „ „ Trimethyl „       | $-0.88\text{ „}$ |
| Calciumchlorid   | $-1.18\text{ „}$ | „ „ Tetramethyl „     | $-1.16\text{ „}$ |
| Strontiumchlorid | $-1.11\text{ „}$ | „ „ Äthyl „           | $-1.04\text{ „}$ |
| Baryumchlorid    | $-0.90\text{ „}$ | „ „ Diäthyl „         | $-0.90\text{ „}$ |
|                  |                  | „ „ Triäthyl „        | $-0.56\text{ „}$ |

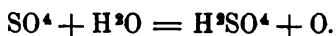
Wie man sieht, schliessen sich die Polarisationswerte der Ammoniumverbindungen ganz denen der Alkalimetalle an und gestatten somit den Schluss auf ihre thatsächliche Existenz in den Amalgamen. Die kohlenstoffreicheren Stoffe sind sehr unbeständig, beim Triäthylammonium ist die Grenze nahezu erreicht.

21. Die Anionen. Bisher haben wir unsere Betrachtungen auf die Kationen beschränkt, weil bei ihnen die einfachsten Verhältnisse vorlagen. Es ist aber natürlich, dass auch für die Anionen ganz ähnliche

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 5, 467. 1890.

Erwägungen gelten müssen, nur sind hier die Vorgänge viel verwickelter. Während die Kationen mit verhältnismässig wenigen Ausnahmen nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung ohne weitere materielle Veränderung fort existieren können, indem die Metallionen in Metalle, Wasserstoffionen in Wasserstoffgas übergehen, so ist ein solches Verhalten bei Anionen eine Ausnahme. Chlor, Brom, Jod und in selteneren Fällen Schwefel und Sauerstoff sind fast die einzigen derartigen Anionen; die anderen erfahren nach ihrer elektrischen Entladung die mannigfaltigsten Umwandlungen, welche dazu häufig nicht umkehrbar sind.

Die häufigste Erscheinung, welche man bei der elektrolytischen Abscheidung zusammengesetzter Anionen beobachtet, ist die Entwicklung von Sauerstoff. Wird z. B. Schwefelsäure elektrolysiert, so konzentriert sie sich an der Anode, und es entwickelt sich eine der Elektrizitätsmenge entsprechende Sauerstoffmenge. Seitdem erkannt worden war, dass das Wasser sich nicht messbar an der Leitung des Stromes beteiligt, ist der Vorgang in dem Sinne aufgefasst worden, dass das entladene Ion  $\text{SO}^4$  mit dem Lösungswasser in dem Sinne reagiert, dass Wasser zersetzt, Schwefelsäure gebildet und Sauerstoff abgeschieden wird, der Formel entsprechend



Dieser Auffassung stellen sich dieselben Gründe entgegen, wie der analogen bei der Elektrolyse der Alkalien. Man nimmt an, dass das Ion  $\text{SO}^4$  unter den vorhandenen Verhältnissen seine Ladung an die Elektrode abgebe, während das entladene Ion unter den gleichen Verhältnissen die Fähigkeit besitzen soll, mit Wasser Schwefelsäure zu bilden, d. h. den Hydroxylionen des Wassers die Ladungen zu entziehen, um selbst wieder in den Ionenzustand überzugehen, wobei aus dem entladenen Hydroxyl Wasser und Sauerstoff entstehen. Man nimmt mit anderen Worten an, dass zuerst das Ion mit der fester gebundenen elektrischen Ladung diese an die Elektrode verliere, um hernach auf Kosten eines vorhandenen Anions mit weniger fest gebundener Ladung wieder in den Ionenzustand überzugehen. Eine solche Annahme ist offenbar unzulässig und durch die einfachere zu ersetzen, dass dasjenige Anion von vornherein seine Ladung einbüßen wird, welches unter den vorhandenen Umständen sie am schwächsten gebunden enthält; das ist im vorliegenden Falle das Hydroxyl des vorhandenen Wassers.

Le Blanc<sup>1)</sup>, der zuerst auf den Widerspruch der gebräuchlichen Annahmen mit den Ergebnissen einer genaueren Betrachtung der

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ph. Ch. 8, 315. 1891.

Vorgänge hingewiesen hat, ist zu der Erkenntnis dieses Widerspruchs durch die Thatsache gelangt, dass es für die elektromotorische Kraft, welche eben die Elektrolyse von Säurelösungen erzwingt, ein von der Natur der Säure unabhängiges Maximum giebt, welches nicht überschritten werden kann. Er fand für dieses Zersetzungspotential folgende Werte:

| Säuren.                    |             | Basen.                                      |             |
|----------------------------|-------------|---------------------------------------------|-------------|
| Schwefelsäure              | = 1.67 Volt | Natronlauge                                 | = 1.69 Volt |
| Salpetersäure              | = 1.69 „    | Kalilauge                                   | = 1.67 „    |
| Phosphorsäure              | = 1.70 „    | Ammoniak                                    | = 1.74 „    |
| Monochloressigsäure        | = 1.72 „    | $\frac{1}{4}$ -n. Methylamin                | = 1.75 „    |
| Dichloressigsäure          | = 1.66 „    | $\frac{1}{2}$ -n. Diäthylamin               | = 1.68 „    |
| Malonsäure                 | = 1.69 „    | $\frac{1}{8}$ -n. Tetramethylammoniumhydrat | = 1.74 „    |
| Überchlorsäure             | = 1.65 „    |                                             |             |
| Rechtweinsäure             | = 1.62 „    |                                             |             |
| Brenztraubensäure          | = 1.57 „    |                                             |             |
| Trichloressigsäure         | = 1.51 „    |                                             |             |
| Salzsäure                  | = 1.31 „    |                                             |             |
| Stickstoffwasserstoffsäure | = 1.29 „    |                                             |             |
| Oxalsäure                  | = 0.95 „    |                                             |             |
| Bromwasserstoffsäure       | = 0.94 „    |                                             |             |
| Jodwasserstoffsäure        | = 0.52 „    |                                             |             |

Wie man sieht, wird der Wert von rund 1.70 V nicht überschritten, und diese Zahl entspricht demnach der zur Entladung der Hydroxylionen einerseits, der Wasserstoffionen andererseits unter den vorhandenen Verhältnissen erforderlichen elektromotorischen Kraft. Wenn andere Produkte der Elektrolyse auftreten, wie bei den Halogenwasserstoffsäuren, der Stickstoffwasserstoffsäure ( $N^2$ ), der Oxalsäure ( $2 CO^2$ ) u. s. w., ist die elektromotorische Kraft geringer.

Auch die Basen zeigen den gleichen Zersetzungswert für die Summe beider Polarisationen. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die Anteile, die Sauerstoff- und die Wasserstoffpolarisation, verschieden von den für die Säuren gültigen Werten sind, indem nach den Darlegungen der S. 902 die Abscheidung von Wasserstoff aus einer Säure ein um etwa 0.7 V geringeres Potential erfordert, als aus einer Basis, normale Lösungen vorausgesetzt. Dafür sind aber die entsprechenden Sauerstoffpolarisationen in umgekehrtem Sinne um den gleichen Betrag verschieden, so dass die Summe beider gleich sein muss.

Man muss daher ebenso wie bei den Kationen „wasserzersetzende“ und „nicht wasserzersetzende“ Anionen unterscheiden, d. h. solche, welche zur Entladung ein höheres Potential erfordern, als Hydroxyl unter den vorhandenen Bedingungen, und solche, welche bei geringerem Potentialunterschied ihre Ladung abgeben. Zu den ersteren gehören die Anionen

der meisten anorganischen Sauerstoffsäuren, zu den anderen die Halogene u. s. w.

Diese Unterscheidung ist im übrigen ebensowenig absolut, wie bei den Kationen. Verdünnt man eine Säure der zweiten Gruppe mehr und mehr, so erfordert die Abscheidung ihres Anions proportional dem Logarithmus der Verdünnung höhere Potentiale. Gleichzeitig nimmt aber durch die Abnahme der Konzentration der Wasserstoffionen die der Hydroxylionen zu, und in demselben Verhältnis wird die Abscheidung des Hydroxyls erleichtert. Mit zunehmender Verdünnung müssen daher die Stoffe der zweiten Gruppe in die der ersten übergehen.

Es ist von Interesse, dass dieser Übergang bei der Salzsäure innerhalb experimentell zugänglicher Grenzen beobachtet worden ist. Konzentrierte Lösungen derselben geben nur Chlor und Wasserstoff bei der Elektrolyse, verdünnte dagegen geben daneben Sauerstoff, und zwar um so mehr, je mehr die Verdünnung und je mehr die Stromdichte zunimmt.

**22. Elektrolyse mehrbasischer Säuren.** Aus den Thatsachen, welche über die elektrische Leitfähigkeit mehrbasischer Säuren bekannt geworden sind, liess sich mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass die Abspaltung der Wasserstoffionen nicht gleichzeitig, sondern stufenweise erfolgt, derart, dass in konzentrierten Lösungen nur ein Wasserstoffatom abgespalten ist, und mit steigender Verdünnung auch die anderen der Dissociation verfallen.

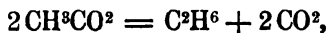
Es ist zu erwarten, dass auch bei der elektrolytischen Abscheidung der Ionen diese Verhältnisse sich zeigen werden. In der That hat v. Helmholtz, noch bevor die in Rede stehenden Schlüsse aus den Verhältnissen der Leitfähigkeit gezogen waren, die verwickelten Erscheinungen bei der Elektrolyse der Schwefelsäure dahin gedeutet, dass in konzentrierteren Lösungen nicht das Ion  $\text{SO}_4^{--}$ , sondern das Ion  $\text{HSO}_4^-$  zur Anode geht und dort eventuell abgeschieden wird. Der unelektrisch gewordene Komplex  $\text{HSO}_4^-$  besteht dann als Überschwefelsäure fort (wobei noch nicht ganz entschieden ist, ob diese die Formel  $\text{HSO}_4^-$  oder  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  hat), und zerfällt eventuell weiter in Schwefelsäure und ozonisierten Sauerstoff u. s. w.

Am reichlichsten erfolgt die Bildung der Überschwefelsäure, wenn man durch Anwendung von saurem Kaliumsulfat  $\text{KHSO}_4$ , dessen Ionen wesentlich  $\text{K}'$  und  $\text{HSO}_4^-$  sind, für eine reichliche Menge von  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen sorgt. Auf diese Weise hat H. Marshall<sup>1)</sup> beliebige Mengen von Kaliumpersulfat erhalten können.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, 771.

Sehr eingehende Untersuchungen über die Erscheinungen bei der Elektrolyse der Schwefelsäure sind von Richarz<sup>1)</sup> angestellt worden, doch kann auf die Einzelheiten an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

**23. Organische Anionen.** Bei der Elektrolyse verdünnter Essigsäure oder verdünnter Lösungen von Acetaten erhält man an der Anode wesentlich Sauerstoff, indem das spurenweise vorhandene Hydroxyl leichter seine Ladung verliert, als das Ion der Essigsäure, das Acetion =  $\text{CH}^3\text{CO}^2$ . In konzentrierter Lösung von Acetaten wird dagegen aus den mehrfach dargelegten Ursachen auch das Acetion seiner Ladung beraubt; da die „ungesättigte“ Verbindung  $\text{CH}^3\text{CO}^2$  für sich nicht existenzfähig ist, erfährt sie eine Umwandlung, welche vorwiegend durch die Formel dargestellt wird:



d. h. es bildet sich Kohlendioxyd und Äthan. Die Verhältnisse sind von T. S. Murray<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden, welcher fand, dass Lösungen von weniger als 0.5 Prozent Gehalt an Acetat nur Sauerstoff geben, während konzentriertere Lösungen zunehmend mehr Äthan entstehen lassen; auch die Vermehrung der Stromdichte wirkt in diesem Sinne. Es entspricht dies vollständig den aus allgemeinen Gründen vorauszusagenden Erwartungen, ebenso wie die von Murray gefundene Thatsache, dass das Kation der verschiedenen untersuchten Acetate gar keinen Einfluss auf das Ergebnis der Elektrolyse an der Anode ausübt.

Bei der Elektrolyse der ameisensauren Salze in konzentrierter Lösung entsteht ausser dem Wasserstoff an der Kathode nur Kohlendioxyd an der Anode. Die der negativen Ladung beraubte unbeständige Atomgruppe  $\text{HCO}^2$  setzt sich nach der Gleichung



in Ameisensäure und Kohlendioxyd um.

Oxalsaure Salze geben bei der Elektrolyse einfach Kohlendioxyd,  $\text{C}^2\text{O}^4 = 2\text{CO}^2$ .

Propionate geben nur in geringer Menge Butan und Kohlendioxyd, wie man es nach Analogie der Erscheinungen bei den Acetaten erwarten sollte. Vielmehr entsteht, namentlich bei etwas weniger konzentrierten Lösungen<sup>3)</sup>, vorwiegend Äthylen neben neugebildeter Propionsäure, so dass der Vorgang eine gewisse Analogie mit dem bei den Formiaten hat:

<sup>1)</sup> Wied. 24, 188. 1885 und 31, 912. 1887. — Ztschr. f. ph. Ch. 4, 18. 1889.

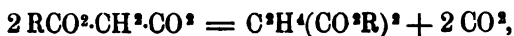
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1892, 10.

<sup>3)</sup> H. Jahn, Wied. 37, 432. 1889.



Auf allgemeine Regeln lassen sich wegen Mangel an geeigneten Experimentaluntersuchungen die Erscheinungen insofern noch nicht bringen, als man nicht vorhersagen kann, welche von den mehreren möglichen weiteren Reaktionen zwischen den entladenen Anionen vor sich gehen werden. Von Interesse ist bei diesen insbesondere, dass sie im allgemeinen nicht umkehrbar sind, indem die umgekehrten Vorgänge, wenn überhaupt, so ausserordentlich langsam stattfinden, dass sie nicht elektromotorisch brauchbar sind.

Für die Entwicklung der organischen Chemie sind diese Vorgänge gelegentlich von Belang gewesen. So hat Kolbe<sup>1)</sup> aus Essigsäure Äthan und aus Valeriansäure Oktan erhalten, welche seinerzeit als die isolierten Radikale Methyl und Butyl angesehen wurden, und somit fälschlich als Stütze der an sich richtigen Ansicht, dass Essigsäure Methylkarbonsäure und Valeriansäure Butylkarbonsäure ist, Verwertung fanden. In neuerer Zeit haben Crum Brown und Walker<sup>2)</sup> eine interessante Synthese zweibasischer Säuren durch die Elektrolyse der sauren Estersalze kohlenstoffärmerer zweibasischer Säuren ausgeführt. So gab Malonsäure Bernsteinsäureester nach dem Schema



und Bernsteinsäure gab Adipinsäureester nach



wo R irgend ein Alkyl ist.

<sup>1)</sup> L. A. 64, 236. 1847.

<sup>2)</sup> L. A. 201, 107. 1891.

## Drittes Buch.

### Photochemie.

---

#### Erstes Kapitel. Die strahlende Energie.

1. **Allgemeines.** Das Gesetz von der Erhaltung der Energie hat eine Lücke insofern, als wir Erscheinungen kennen, bei denen vorhandene Energie für unsere Sinne und Beobachtungshilfsmittel verschwindet. Sie verschwindet allerdings nicht absolut, denn man kann eine der verschwundenen gleiche Energiemenge wieder zurück erhalten. Es ist aber in jedem solchen Falle eine bestimmte, allerdings meist sehr kurze Zeit nachweisbar, in welcher die Energie einen Teil des betrachteten Gebildes verlassen hat und in dem anderen Teil noch nicht erschienen ist. Aus der Thatsache, dass sie nach Verlauf dieser Zeit wieder erschienen ist, schliessen wir nach der Analogie, dass sie inzwischen in einer bestimmten anderen Form vorhanden gewesen ist; so lange sie aber in dieser Form vorhanden war, ist sie für uns unerkennbar gewesen und tritt in unseren Gesichtskreis erst, nachdem sie sich wieder in eine der sinnfälligen Energieformen verwandelt hat.

Diese Form, in welcher sich die Energie allem Zusammenhange mit unseren Sinnen entzieht, nennt man strahlende Energie. Durch die regelmässige Beziehung zwischen dem Verschwinden von Energie an einer Stelle und dem Auftreten derselben an einer anderen Stelle schliessen wir, dass sich die Energie, wenn sie in die strahlende Form übergegangen ist, mit einer Geschwindigkeit von  $3 \times 10^{10}$  cm in der Sekunde durch den Raum fortbewegt. Man nennt diese Grösse die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes. Sie gilt indessen allgemein für strahlende Energie, aus welcher Energieform diese auch entstanden



sein mag. Insbesondere verwandelt sich bei elektrischen Zustandsänderungen sehr leicht elektrische Energie in strahlende, die sich mit der gleichen Geschwindigkeit durch den Raum fortpflanzt, wie die aus Wärme oder chemischer Energie entstandene, die man Licht zu nennen pflegt. Auf Grundlage der Arbeiten von W. Weber hat Maxwell aus dem Vergleich der für die elektrodynamische Fernwirkung und der für die Lichtbewegung gültigen Formeln auf die Identität der massgebenden Konstanten geschlossen, und Hertz hat in neuerer Zeit experimentell gezeigt, dass die durch schnelle elektrische Schwingungen hervorgebrachten periodischen Bewegungen strahlender Energie durch den Raum denselben Gesetzen folgen, wie die optischen Bewegungen. Daraus zu schliessen, wie gegenwärtig üblich ist, dass das Licht eine elektromagnetische Erscheinung sei, ist ebenso unberechtigt, wie wenn man aus der Thatsache, dass verbrennender Phosphor leuchtet, schliessen wollte, dass das Licht eine chemische Erscheinung sei. Vielmehr handelt es sich in allen diesen Fällen um die Umwandlung anderer Energieformen in strahlende Energie, welche ihren eigenen Gesetzen folgt, und welche durch geeignete Massnahmen sich wieder in jede andere Energieform zurückverwandeln lässt.

2. **Die Umwandlungen der strahlenden Energie.** Gleich den übrigen Energieformen ist die strahlende Energie fähig, aus anderen Energien zu entstehen und sich in sie zu verwandeln. Am wenigsten ist ihre Beziehung zur mechanischen Energie bekannt. Ob eine unmittelbare Umwandlung der letzteren in strahlende Energie überhaupt in nachweisbarer Art stattfindet, kann gegenwärtig schwerlich mit Sicherheit behauptet werden; wenigstens habe ich keinen unzweifelhaft derartigen Fall ausfindig machen können. Hierdurch wird bedingt, dass die bei der Bewegung der Weltkörper thätige mechanische Energie im wesentlichen sich unverändert erhält, während die mit anderen, für die Umwandlung in strahlende Energie zugänglicheren Energiearten behafteten Gebilde eine derartige Unveränderlichkeit nicht aufweisen. Die umgekehrte Umwandlung von strahlender Energie in mechanische ist ebenso wenig mit Sicherheit nachgewiesen; möglicherweise liegt im Radiometer von Crookes eine solche vor, doch sind die Meinungen darüber noch nicht geklärt.

Prinzipiell liegt die Sache so, dass bei jedem Körper, welcher einseitig strahlende Energie ausgiebt, eine mechanische Gegenwirkung in Gestalt eines Druckes zu erwarten ist, welcher entgegengesetzt der Richtung sich bethätigt, nach welcher die Strahlung erfolgt. Umgekehrt entspricht jeder Aufnahme strahlender Energie ein Druck in der

Richtung der Strahlung<sup>1)</sup>. Der Wert dieses Druckes ist gleich der in der Volumeinheit enthaltenen strahlenden Energie. Bei der sehr grossen Geschwindigkeit, mit der diese sich durch den Raum bewegt, ist dieser Betrag im allgemeinen sehr klein.

Im Gegensatz zur mechanischen Energie bietet sich die thermische ausserordentlich leicht zur Umwandlung in strahlende dar. Der Übergang erfolgt so oft und so regelmässig, dass noch gegenwärtig die letztere häufig strahlende Wärme genannt wird. Die Bezeichnung ist ebenso irreführend, wie die der Wärme als einer Art der Bewegung, denn wenn die Wärme in strahlende Energie übergegangen ist, so ist sie ebensowenig mehr Wärme, wie die Bewegung, oder genauer die mechanische Energie, wenn sie in Wärme übergegangen ist, noch mechanische Energie ist. Denn in dem neuen Zustande folgt die Energie neuen Gesetzen und kann daher nicht mit dem alten Namen bezeichnet werden.

Der Übergang der Wärme in strahlende Energie kann nicht in absoluter Weise verfolgt werden. Denn da wir kein Mittel besitzen, die strahlende Energie als solche nachzuweisen, sondern sie zu diesem Zwecke stets wieder in eine andere Energieart verwandeln müssen, so sind wir im vorliegenden Falle genötigt, den Nachweis durch die Rückverwandlung derselben in Wärme zu bewerkstelligen, indem wir dem strahlenden Körper einen anderen gegenüberstellen, welcher die Strahlen aufnimmt, in Wärme verwandelt und diese auf irgend eine Weise erkennbar macht. Der Empfänger muss mit anderen Worten ein (möglichst empfindliches) Thermometer sein. Nun muss aber der Empfänger auch eine bestimmte Wärme von bestimmter Temperatur besitzen, muss also auch strahlen, und die Wärmemenge, die sich in ihm infolge der empfangenen Strahlung merkbar machen wird, ist der Unterschied zwischen dieser und der ausgehenden Wärme.

**3. Das Kirchhoffsche Gesetz.** Aus den vorstehenden Betrachtungen lässt sich unmittelbar ein wichtiger Schluss ziehen. Denken wir uns, dass wir zwei verschiedene Körper durch unmittelbare Berührung auf das Wärmegleichgewicht gebracht haben; wir sagen dann, ihre Temperatur sei gleich. Nun entfernen wir sie voneinander, so dass sie nur durch Strahlung miteinander im Energieverkehr bleiben. Dann wird der Körper A eine bestimmte Wärmemenge  $e_a$  in der Zeiteinheit

---

<sup>1)</sup> Maxwell, Treat. on electr. 1873. — Bartoli, Sopra i movimenti . . . , Firenze 1876. — Nuovo Cimento (3) 15, 193. — Boltzmann, Wied. 22, 33. 1884. — Lebedew, Wied. 45, 292. 1892. — Galitzin, Wied. 47, 479. 1892.

in die strahlende Form verwandeln und ausserdem, während er die Menge  $a_a$  in derselben Zeit empfangen wird. Die gleichen Mengen für den Körper B wollen wir  $e_b$  und  $a_b$  nennen. Dabei machen wir der Einfachheit wegen die Voraussetzung, dass die Gesamtstrahlung von A nach B gelangt, und umgekehrt, was theoretisch mit Hilfe absolut reflektierender Spiegel und Cylinder allgemein möglich ist. Alsdann ist der Voraussetzung gemäss  $e_a = a_b$  und  $a_a = e_b$ .

Nun lässt sich beweisen, dass auch  $e_a = a_a$  und  $e_b = a_b$  ist. Denn wäre das nicht der Fall, so dass z. B.  $e_a > a_a$  ist, so würde der Körper A in der gegebenen Zeit mehr Energie verlieren, als er gewinnt, und also kälter werden. Wegen der ersten Beziehung muss dann auch  $e_b < a_b$  sein, d. h. der Körper B muss mehr Energie aufnehmen und wärmer werden. Es bildet sich also durch die Strahlung ein Temperaturunterschied zwischen beiden Körpern aus. Diesen Temperaturunterschied können wir dazu benutzen, um irgend einen Wärmemotor zu betreiben, wobei die übergelassene Wärme immer wieder durch Strahlung ersetzt werden würde, d. h. wir würden ein perpetuum mobile zweiter Art erlangen. Dasselbe gilt für den Fall, dass  $e_a < a_a$  ist, und es bleibt somit nur die Möglichkeit  $e_b = a_a$  übrig, was zu beweisen war.

Nennt man  $e_a$  die Emission,  $a_a$  die Absorption des Körpers A, so folgt, dass die Emission und Absorption eines beliebigen Körpers einander vollkommen gleich sein müssen. Ein Körper, welcher vermöge seiner Beschaffenheit besonders reichlich seine Wärmeenergie in strahlende umsetzt, hat notwendig gleichzeitig die Fähigkeit, besonders reichlich strahlende Energie in Wärme zu verwandeln und umgekehrt. Der Beweis ist zunächst für zwei Körper geführt worden; er gilt in ganz derselben Weise für jeden weiteren Körper, welchen man in das betrachtete Gebilde einfügt, und somit ohne weiteres für das gesamte Weltall. Nur muss man die Voraussetzung beachten, unter welcher der Beweis geführt worden ist, nämlich dass alle in das betrachtete Gebilde einbezogenen Körper die gleiche Temperatur haben.

Durch Anwendung einer bereits mehrfach benutzten Gestalt des zweiten Hauptsatzes lässt sich die oben gegebene Schlusskette sehr verkürzen. Sind zwei oder mehr Körper durch unmittelbare Berührung im thermischen Gleichgewicht, so müssen sie auch auf jede andere Weise, insbesondere bezüglich der Übertragung der Energie durch Strahlung, im Gleichgewicht sein. Daher muss die ausgestrahlte Energie in jedem Augenblicke für jeden Körper gleich der aufgenommenen sein oder  $e_a = a_a$  und  $e_b = a_b$  etc.

Der eben bewiesene Satz ist von G. Kirchhoff<sup>1)</sup> entdeckt worden, der seinen Beweis allerdings auf ganz anderem Wege führte. Thatsächlich liegt auch dem Kirchhoffschen Beweise der zweite Hauptsatz der Energetik zu Grunde, allerdings aber in ziemlich versteckter Form.

4. **Strahlungsgrösse und Strahlungskoeffizient.** Die Energiemenge, welche von einem gegebenen Körper ausgesendet wird, ist zunächst proportional der Zeit, sodann proportional der Grösse der strahlenden Fläche und endlich abhängig von einem Koeffizienten, der durch die Beschaffenheit der Fläche (ihrer Farbe, Glätte etc.) bestimmt wird, und die Strahlungs- oder Absorptionsgrösse heissen mag, indem Strahlung und Absorption einander gleich sind.

Diese Strahlungsgrösse kann sich der Grenze Null nähern, wenn auch kein Körper bekannt ist, bei welchem er sie erreicht; glänzendpolierte Metall-, insbesondere Silberoberflächen haben sehr kleine Strahlungsgrössen. Die andere Grenze derselben ist aber nicht unendlich gross, sondern ein bestimmter endlicher Wert, welcher nur noch eine Funktion der Temperatur, und zwar wahrscheinlich nach einem von Stefan<sup>2)</sup> aufgestellten Gesetz proportional der vierten Potenz derselben in absoluter Zählung ist. Oberflächen, welche mit einer dünnen Schicht Russ oder auch Platinmohr überzogen sind, nähern sich dieser Grenze.

Für das Strahlungsvermögen eines beliebigen Körpers kann man demnach einen echten Bruch angeben, welcher das Verhältnis seiner Strahlungsgrösse zu dem Grenzwert darstellt. Oberflächen, welche sich diesem Grenzwert nähern, nennt man schwarz; eine Fläche, welche den Grenzwert besitzt, wäre demnach eine absolut schwarze Fläche. Bezeichnen wir diesen Bruch mit dem Namen des Strahlungskoeffizienten, so würde die Kenntnis dieses Koeffizienten genügen, um nach Bestimmung des allgemeinen Strahlungsgesetzes für jeden Körper den Betrag der Strahlung zu ermitteln.

Das Gesetz, nach welchem die Strahlung eines absolut schwarzen Körpers mit der Temperatur zunimmt, ist, wie erwähnt, nur angenähert bekannt, obwohl es sich ersichtlicher Weise um eine Funktion von grösster Bedeutung handelt, welche für die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Wärme und strahlender Energie grundlegend ist. Es ist übrigens nicht anzunehmen, dass der Bruchteil des Grenzwertes, welchen die Strahlung eines beliebigen Körpers bei einer bestimmten Temperatur darstellt, bei allen Temperaturen den gleichen Wert behält. Vielmehr haben wir

<sup>1)</sup> Pogg. 109, 275. 1860.

<sup>2)</sup> Stefan, Sitzungsber. Wien. Ak. 79, 423. 1879. Vgl. auch Galitzin, Wied. 47, 490. 1892.

auch den Strahlungskoeffizienten als eine Funktion der Temperatur anzusehen, wiewohl sich sein Wert naturgemäss mit derselben sehr viel langsamer ändert, als der der absoluten Energiemenge.

Im übrigen muss die Strahlungsgrösse eines absolut schwarzen Körpers als eine ausschliessliche Temperaturfunktion aufgefasst werden, soweit sie von dem strahlenden Körper abhängt. Weiterhin ist sie noch von dem Mittel abhängig, in welchem die Strahlung erfolgt, indem sie nach dem von Clausius<sup>1)</sup> auf theoretischem Wege entdeckten Gesetze proportional dem Quadrat des Brechungskoeffizienten dieses Mittels ist.

5. **Andere Energieformen.** Ausser mit der Wärme kann die strahlende Energie auch mit anderen Energieformen im Verhältnis gegenseitiger Umwandlung stehen. So ist in neuerer Zeit durch die Forschungen von Hertz<sup>2)</sup> ein erheblicher Fortschritt bezüglich der Kenntnis der Umwandlung elektrischer Energie in strahlende und umgekehrt gemacht worden, nachdem schon seit langer Zeit Faraday und Ampère durch die Entdeckung und das Studium der elektrodynamischen Fernwirkungen ein Gebiet erschlossen hatten, dessen noch durchzuführende Auffassung unter dem Gesichtspunkt der strahlenden Energie voraussichtlich den bisher vergeblich gesuchten Schlüssel zum Verständnis seines kausalen Zusammenhanges mit den übrigen Gebieten der Elektrik finden lassen wird.

Für uns kommt in erster Linie die Wechselbeziehung zwischen chemischer und strahlender Energie in Betracht. Man muss sich hier vor allem vor dem Irrtum hüten, als wäre für die chemische Energie die vorhergegangene Umwandlung in Wärme erforderlich, bevor sie in die strahlende Form übergehen kann, und als seien daher die Lichterscheinungen irgend eines in chemischer Umwandlung begriffenen Gebildes ein Mass für die Temperatur, welche in ihm herrscht. Während strahlende Energie von der Beschaffenheit, wie sie dem Auge als Licht erscheint, sich aus Wärme erst bei Temperaturen zwischen 400° und 500° bildet, vermögen in chemischer Umwandlung begriffene Stoffe, wie Phosphor, der sich bei Zimmertemperatur langsam an der Luft oxydiert, einen Teil der freiwerdenden chemischen Energie in strahlender Form auszugeben, welcher uns als Licht sichtbar wird. Es gehören hierher noch zahlreiche andere Erscheinungen, die man mit dem Namen der Phosphoreszenz belegt, wie das Leuchten gewisser niederer Tiere, das des faulenden Holzes, einer Mischung von Lophin mit Alkali<sup>3)</sup> u. s. w., doch wohl nicht alle; ob die Phosphoreszenz gewisser Stoffe, wie

<sup>1)</sup> Pogg. 121, 1. 1864.

<sup>2)</sup> Wied. 1888—1890.

<sup>3)</sup> Radsziszewski, B. 10, 70. 1877 und L. A. 203, 305. 1880.

Schwefelcalcium, Flussspat u. s. w., die durch Bestrahlung hervorgerufen wird, auf gegenseitiger Umwandlung von strahlender und chemischer Energie beruht, ist zwar möglich, selbst wahrscheinlich, aber noch nicht erwiesen.

In allen diesen Fällen ist das Kirchhoffsche Gesetz, welches die Beziehung zwischen strahlender Energie und Wärme ausdrückt, nicht gültig; umgekehrt ist die Nichtgültigkeit dieses Gesetzes das sicherste Mittel, um nachzuweisen, dass es sich nicht um die Umwandlung von Wärme, sondern anderer Energiearten in strahlende Energie handelt.

Die umgekehrte Umwandlung der strahlenden Energie in chemische findet in ausgedehntestem Massstabe statt. In der Thätigkeit der Pflanzen haben wir das Mittel, durch welches an der Erdoberfläche die von der Sonne gesandte Energie in die chemische Form umgewandelt wird, und es ist bekannt, dass nicht nur die Lebensthätigkeit aller tierischen und vieler pflanzlichen Organismen auf Kosten dieser Energievorräte erfolgt, sondern dass auch fast die gesamte industriell verwertete Energie aus gleicher Quelle stammt, sei es, dass neugebildetes Holz, oder vor vielen Jahrtausenden entstandene Steinkohle verwendet wird. Weitere mit dauernder Energieaufspeicherung verbundene Vorgänge sind kaum bekannt; von den im chemischen Laboratorium erforschbaren photochemischen Vorgängen verlaufen die meisten unter schliesslichem Energieverlust, und die Wirkung der Strahlung beschränkt sich darauf, die „passiven Widerstände“ zu beseitigen, d. h. die reagierenden Stoffe unter Energiezufuhr in den Zustand zu bringen, von welchem aus sie die Lage niedrigeren chemischen Potentials ohne zwischenliegendes Maximum erreichen können (vgl. S. 515). In letzterer Beziehung ist die strahlende Energie äusserst wirksam, und es werden sich in letzter Prüfung nur wenige Stoffe finden, welche nicht „lichtempfindlich“ wären.

**6. Strahlende Energie als periodische Erscheinung.** Über die Ursache, durch welche Energie irgend welcher Art sich in strahlende verwandelt, haben wir nur sehr geringe Kenntnis. Gewöhnlich wird nach Analogie der Schallbewegungen angenommen, dass die strahlende Energie auf gleiche Weise durch Mitteilung mechanischer Energie an ein elastisches Medium, den sogenannten Äther, zu stande komme, doch hat diese Hypothese zu grossen Schwierigkeiten geführt, insbesondere infolge der Thatsache, dass die Schwingungen des „Äthers“ transversal sind, also ganz anderen Gesetzen folgen, als die der elastischen Medien, welche longitudinal sind. Infolgedessen hält sich die „elastische Lichttheorie“ nur noch vermöge des auch für wissenschaftliche Hypothesen gültigen Trägheitsgesetzes oder Beharrungsvermögens. Eine von Maxwell angeregte Ideenreihe hat in neuester Zeit dazu geführt, dem Äther statt

elastischer Verschiebungen elektrische und magnetische zuzuschreiben, freilich unter dem notgedrungenen Verzicht auf die genauere Bestimmung dessen, was eine elektrische oder magnetische Verschiebung des Äthers oder im Äther ist.

Es lässt sich schon jetzt absehen, dass der Gang dieser Angelegenheit für die Zukunft kein anderer sein wird, wie in den anderen Gebieten der Physik. Man beginnt überall die Erklärung neuer Erscheinungen mit einer mechanischen Hypothese, indem man die einem gewissen Kindheitszustande des Intellekts gemässe stillschweigende Annahme macht, die Erscheinungen der mechanischen Energie, welche man wissenschaftlich am längsten kennt, seien die einzigen, die es giebt. Das Beispiel der Thermodynamik lehrt uns indessen, dass durch derartige Hypothesen nichts von Belang gewonnen wird; während die auf Grundlage der mechanistischen Hypothese aufgebaute kinetische Gastheorie nur in wenigen und relativ untergeordneten Punkten überhaupt einen Fortschritt vermittelt hat, trotz des ganz ungewöhnlichen Aufwandes von Scharfsinn und rechnerischer Arbeit, welche an sie verschwendet worden sind, hat die von jener Hypothese ganz unabhängige Thermodynamik die wesentlichsten Fortschritte erlangen lassen, die in den ihrer Anwendung zugänglichen Gebieten überhaupt zu erlangen waren.

Den gleichen Weg wird die Lehre von der strahlenden Energie gehen; nachdem die mechanistische Hypothese ihre in diesem Falle allerdings viel beträchtlicheren Dienste geleistet hat, wird sie soeben abgedankt, um der „elektromagnetischen Lichttheorie“ Platz zu machen, deren anschaulicher Inhalt indessen sich bereits zu verflüchtigen beginnt. Als reales Ergebnis derselben bleiben die Bewegungsgleichungen übrig, welche die räumliche Fortpflanzung des elektromagnetischen Impulses darstellen, und welche sich als die Bewegungsgleichungen der strahlenden Energie selbst ausweisen werden. Was noch zu thun übrig geblieben ist, beschränkt sich in diesem Punkte auf die Klarlegung derjenigen Grundbedingungen, welchen die Energie unterliegen muss, um die tatsächlich beobachteten und durch jene Gleichungen beschriebenen Erscheinungen zu verursachen.

Was wir feststellen können, ist zunächst, dass die räumliche Zusammengehörigkeit verschiedener Energiearten, welche uns zu dem Begriff der Materie geführt hat, keine dauernde für alle Energiearten ist. Insbesondere die Wärmeenergie ist stets bereit, ihren Intensitätsunterschieden zu folgen, und zwar entweder (scheinbar) unmittelbar durch Leitung oder mittelbar durch Strahlung. Das heisst, das bestimmte

Anteile der Wärmeenergie den durch die Materie begrenzten Raum beständig verlassen, um als strahlende Energie an Punkten niedrigerer Temperatur sich wieder in Wärme zurückzuverwandeln.

Die strahlende Energie, welche auf diese Weise den warmen Körper verlässt, erweist sich, soweit unsere Kenntnisse reichen, als eine periodische Erscheinung, d. h. die Energie wird nicht gleichförmig ausgestossen, sondern in Mengen, die in der Zeit verschieden sind, und deren Verschiedenheit sich gleichförmig wiederholt. Die Zeiträume, in welchen eine solche Periode der Energieausstossung sich wiederholt, sind im allgemeinen äusserst kurz; in dem uns bekanntesten Gebiete der strahlenden Energie, der leuchtenden Strahlung, erfolgen in der Sekunde mindestens  $10^{14}$  Wiederholungen des Vorganges. Wir haben allen Grund, daraus auf periodische Vorgänge von gleicher Dauer in dem warmen Körper zu schliessen, durch welche jeder Punkt seiner Oberfläche in eine Reihe von Zuständen gebracht wird, in denen er verschiedene Mengen Energie in strahlender Gestalt abgibt. Diese Vorgänge brauchen keineswegs notwendig mechanischer Natur zu sein, wie meist in den so sehr beliebten Schwingungshypothesen angenommen wird; über ihre Natur wissen wir nichts, als dass sie von ziemlich allgemeiner Beschaffenheit sind, da sie aus chemischer Energie ebenso gut, wie aus thermischer entstehen können.

7. **Die Fortpflanzung der strahlenden Energie.** Wird Energie von einem Körper in Form von Strahlung ausgestossen, so verbreitet sie sich mit ungemein grosser Geschwindigkeit,  $3 \times 10^{10}$  cm in der Sekunde, durch den Raum. Als Ursache dieser Ausbreitung wurde in der Newtonschen Emanationshypothese die Geschwindigkeit angesehen, welche die Lichtkörperchen vermöge der ihnen erteilten Bewegungsenergie besaßen, wobei die Thatsache rätselhaft blieb, dass alle diese Geschwindigkeit von der Intensität unabhängig ist. Die Ätherhypothese nimmt die Fortpflanzung von Störungen in einem elastischen Mittel, dem Äther, hierfür in Anspruch, wobei sich die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Intensität alsbald ergibt; die Störungen wurden früher als elastischer, und werden jetzt als elektromagnetischer Art angesehen.

Im Interesse einer möglichst hypothesenfreien Naturauffassung ist zu fragen, ob die Annahme jenes Mittels, des Äthers, unvermeidlich ist. Mir scheint das nicht der Fall zu sein. Fragen wir nach der Ursache aller räumlichen Energieverschiebungen, die wir im einzelnen beobachten können, so liegt sie stets in Intensitätsverschiedenheiten. Diese aber kommen zu stande, wenn umgekehrt die dem Ruhezustand



entsprechende Energieverteilung derart geändert wird, dass an einzelnen Stellen mehr, an anderen weniger Energie anwesend ist, als im Ruhezustande. Wird also in den vorher im Energiegleichgewicht befindlich gewesenen Raum an irgend eine Stelle ein Überschuss von Energie gesetzt, so hat diese Energie infolge des allgemeinen Intensitätsgesetzes alsbald notwendig das Bestreben, von dieser Stelle fortzugehen, um sich nach Orten geringerer Konzentration der Energie zu begeben. Es setzt sich somit eine Konzentrations- oder Dichtestörung der Energie in Bewegung, um mit der für diesen Vorgang massgebenden Geschwindigkeit von  $3 \times 10^{10}$  cm sich durch den Raum fortzupflanzen. Wird nach gleichförmigen Zeiträumen diese Ausstossung von Energie wiederholt, so kommt ein regelmässiges Wellensystem in Bezug auf die räumliche Dichte der Energie zu stande, und die auf die Flächeneinheit entfallende Energiemenge ist umgekehrt proportional der Gesamtfläche der Kugel, über welche sich der Energieüberschuss für einen gegebenen Augenblick verbreitet hat, d. h. umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes vom strahlenden Punkte.

Treten zwei solche Wellenzüge der Energie von gleicher Periode und Intensität in der Art zusammen, dass die Verdichtungen gleichzeitig in denselben Punkt fallen, so verstärken sie sich; sind sie dagegen um eine halbe Wellenlänge gegeneinander verschoben, so gleicht sich die Verschiedenheit der Dichte und damit der Intensität der Energie in allen Punkten aus, und eine Ursache weiterer Energiebewegungen ist nicht mehr vorhanden. Dies ergibt die Interferenzerscheinungen<sup>1)</sup>.

Eine wesentliche Eigenschaft der Wellen strahlender Energie ist die, dass sie als in transversaler Bewegung begriffen aufgefasst werden müssen. Diese Eigentümlichkeit, die zu den besterwiesenen der Lichterscheinungen gehört, ist von jeher die wesentlichste Schwierigkeit der Ätherhypothese gewesen, denn sie nötigt, diesem hypothetischen Stoff ganz ungewöhnliche Eigenschaften zuzuschreiben. Auch hier scheint mir die unmittelbare Betrachtung der Energieverhältnisse die Möglichkeit eines befriedigenden Aufschlusses zu geben. Aus der Thatsache transversaler Verschiedenheit der Energiewelle ist zu schliessen, dass die Periodizität in der Aussonderung der Energie, welche an jeder Stelle des strahlenden Körpers stattfindet, darin ihren Grund hat, dass ein stetig aussondernder Punkt in periodischer Bewegung innerhalb eines

---

<sup>1)</sup> Auch für die Interferenzerscheinungen elastischer Schwingungen ist in letzter Instanz keine andere Ursache vorhanden, wenn sie auch bei der gewöhnlichen Darstellung nicht so leicht ersichtlich wird.

gegebenen kleinen Raumes begriffen ist<sup>1)</sup>. Als das Gebiet dieser Bewegungen wäre das der sogenannten molekularen Dimensionen (welche reelle Grössen von bestimmter physikalischer Bedeutung darstellen; die von der Molekularhypothese selbst ganz unabhängig sind) in Anspruch zu nehmen. Diese molekularen Dimensionen bewegen sich um  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  cm, wie sich aus sehr verschiedenartigen Erscheinungen ergeben hat.

Ich kann nicht unternehmen, die vorstehend gemachten Andeutungen zu einer vollständigen Lichttheorie zu entwickeln; es kam mir nur darauf an, auf die Möglichkeit einer rein energetischen Behandlung derselben hinzuweisen. Der Hauptpunkt dabei ist, dass, nachdem die Energie als ein reales Wesen, ja das einzige reale Wesen der sogenannten Aussenwelt erkannt ist, wir kein Bedürfnis mehr haben, nach einem Träger derselben zu suchen, wenn wir sie irgendwo antreffen. Dies ermöglicht uns, die strahlende Energie als selbständig im Raume bestehend anzusehen. In dem allgemeinen Intensitätsgesetz, d. h. in der empirischen Thatsache, dass die Energie gewaltsame Änderungen ihrer räumlichen Dichte alsbald auszugleichen beginnt, wurde das Prinzip gefunden, nach welchem die Fortbewegung der Energie durch den Raum notwendig erfolgt, wenn irgendwo ein Überschuss derselben auftritt. Dieses Prinzip, welches den Erscheinungen der Elastizität gleichfalls zu Grunde liegt, gestattet uns die Annahme, dass es sich gerade um mechanische oder elektrische Elastizität handeln müsse, fallen zu lassen. Denn, um die Sache besonders eindringlich auszudrücken, die Energie selbst ist elastisch, d. h. jede Änderung in der räumlichen Verteilung der im Gleichgewicht befindlichen Energie ist die zureichende Ursache von Vorgängen im Raume, durch welche die Änderungen rückgängig gemacht werden. Eine andere Definition der Elastizität überhaupt wüsste ich nicht zu geben.

Soweit scheint mir der Grund für eine energetische Theorie der Strahlung gesichert zu sein. Die Auseinandersetzungen über den Modus der Abgabe der Energie von seiten des strahlenden Körpers müssen allerdings noch Vertiefung und werden vielleicht Abänderung erfahren.

8. **Zur Energetik der Strahlung.** Neben den übrigen Formen der Energie nimmt die strahlende insofern eine ganz besondere Stellung ein, als wir sie selbst eigentlich überhaupt nicht kennen und nur auf ihr Dasein und einige ihrer Eigenschaften schliessen können, indem

<sup>1)</sup> Um sich ein rohes Bild hiervon zu machen, setze man das Ausflussrohr eines Wasserstrahls in regelmässig hin- und hergehende Bewegung; man erhält dadurch einen Strahl mit transversalen Wellen.

wie sie zur Erklärung des Verschwindens und Wiederauftretens anderer Energiearten benutzen. Infolgedessen lassen sich die allgemeinen Beziehungen, welche zwischen den anderen Energiearten bestehen, bei der Strahlung nicht nachweisen; insbesondere kennen wir kein Mittel, strahlende Energie zu kompensieren (S. 47). Denn die Kompensation erfolgt immer in der Weise, dass mehrere Energieformen miteinander derart verbunden sind, dass die eine nicht geändert werden kann, ohne dass die andere gleichzeitig eine entsprechende Änderung erfährt. Diese Wechselbeziehungen sind entweder natürliche oder willkürliche; im ersten Falle nennen wir den Komplex der miteinander verbundenen Energiearten Materie, im zweiten Falle sprechen wir von einer Maschine. Strahlende Energie kann aber weder durch eine Maschine kompensiert werden, noch ist sie mit irgend einer anderen Energieart im Verhältnis gegenseitiger Bedingtheit verbunden, denn ihr Wesen besteht gerade darin, dass sie nicht an der Materie haftet, d. h. keiner Maschinenbedingung unterworfen werden kann.

Eine Energieart, für deren Existenz wir, solange sie als solche besteht, nicht nur keinen Sinn, sondern überhaupt kein Mittel der Erkenntnis haben, ist selbstverständlich in Bezug auf ihre näheren Eigenschaften schwerer zugänglich, als die anderen Arten. So wüsste ich die Faktoren der strahlenden Energie nicht anzugeben<sup>1)</sup>. Alles, was mit Sicherheit zu sagen ist, beschränkt sich darauf, dass nur zwischen solchen Gebilden ein Übergang der Energie durch die Zwischenform der Strahlung möglich ist, welche miteinander nicht im Gleichgewicht stehen; denn wäre dies anders, so wäre eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Energetik<sup>2)</sup> ableitbar.

Die Betrachtung gilt zunächst für Energie derselben Art, z. B. Wärme. Sind zwei warme Körper (deren Strahlung nur aus Wärme

<sup>1)</sup> In einer Abhandlung (Ztschr. f. ph. Ch. 10, 309, 1892) über ähnliche Gegenstände habe ich allerdings den Versuch gemacht, die Zerlegung der strahlenden Energie in ihre Faktoren auszuführen, doch habe ich bei näherem Nachdenken über den Gegenstand meine Meinung in der im Text angegebenen Weise geändert, freilich ohne dass ich auch diese Phase in der Auffassung des schwierigen Problems für endgültig halte.

<sup>2)</sup> Dieser Umstand lässt vermuten, dass eine Strahlung gegen den leeren Raum überhaupt unmöglich ist. Thatsächlich können wir das Vorhandensein strahlender Energie stets nur nachweisen, indem wir sie durch einen geeigneten Empfänger aufnehmen und in andere Formen verwandeln, d. h. wir können nur gegenseitige Strahlung erweisen, und die Frage, ob Strahlung in dem leeren Raume stattfindet, ist von dieser Seite experimentell unzugänglich. Falls die Vermutung sich wissenschaftlich durchführen liesse, würde eines der schwierigsten Probleme, das nach dem Ersatz der von der Sonne ausgestrahlten Energie, den grössten Teil

entsteht) im Strahlungsgleichgewicht, so sind sie notwendig auch im Temperaturgleichgewicht. Sie ist aber nicht auf solche Fälle beschränkt, denn sie muss auch für das Verhältnis zweier Gebilde gelten, bei denen die einerseits aus einer Energieart entstehende Strahlung sich in eine andere Energieart umwandelt, wenn sie auf das andere Gebilde trifft, und umgekehrt. Doch ist mir kein sicheres Beispiel solcher Beziehungen bekannt, und bei der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher strahlende Energie in Wärme übergeht, ist es zweifelhaft, ob sich Empfänger herstellen lassen, welche diese Umwandlung vollständig durch eine andere ersetzen lassen.

Wohl aber lässt sich die Überlegung in dem Sinne verwerten, dass überall, wo eine einseitige Strahlung erfolgt, die Energie, welche in strahlende übergeht, nicht im Gleichgewicht mit der des Empfängers sein kann. Alle Phosphoreszenzerscheinungen z. B. beweisen das Vorhandensein eines Energieüberschusses im phosphorescierenden Körper, sei derselbe als chemische oder elektrische Energie oder sonst in einer Form vorhanden.

**9. Die Dissipation der Energie.** Wird zu einem Gebilde, welches sich im Energiegleichgewicht befindet, ein Überschuss irgend einer Energieart gefügt, so ergibt sich aus einfachen Betrachtungen, dass dieser Überschuss als umwandelbare, bewegliche oder freie Energie unveränderlich verbleibt<sup>1)</sup>, falls die vorhandenen Energiearten, die dies fast ausnahmslos der Fall ist, im Verhältnis der gegenseitigen Bedingtheit stehen. Diese gegenseitige Bedingtheit fehlt für die strahlende Energie; daher können sich zwei nicht im Gleichgewicht stehende Gebilde mit Hilfe der Strahlung gegenseitig ausgleichen, ohne dass eine andere Energie aus ihrem Gleichgewicht gebracht wird, und es geht auf diese Weise der entsprechende Anteil der umwandelbaren Energie verloren.

Am deutlichsten ist dies bei der Wärme. Hat das Gebilde A die Temperatur  $T_a$ , welche höher ist, als die Temperatur  $T_b$  eines zweiten

---

seiner Schwierigkeit verlieren. Denn diese liegt in den enormen Energiemengen, welche sich für den Verlust der Sonne ergeben, wenn man die auf der Erdoberfläche beobachtete Strahlung über den ganzen Himmelsraum berechnet. Sollte sich der Gedanke durchführen lassen, dass diese Rechnung unrichtig ist, und dass für die Strahlung seitens der Sonne nur der Teil der Kugeloberfläche in Betracht kommt, welcher von den Projektionen der Gestirne von der Sonne auf die Himmelskugel bedeckt wird, so betrüge der Strahlungsverlust der Sonne nur einen kleinen Bruchteil des jetzt angenommenen und könnte leicht aus den vorhandenen Quellen (Meteoriten etc.) gedeckt werden.

<sup>1)</sup> Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 10, 383. 1892.

Gebildes B, so kann ein dem Temperaturunterschied  $T_a - T_b$  proportionaler Anteil der von A zwischen  $T_a$  und  $T_b$  abgebbaren Wärme in andere Energieformen verwandelt werden, und ist somit bewegliche Energie. Setzt man aber beide Gebilde in gegenseitige Strahlung, so geht Energie von A nach B ohne Änderung irgend eines dritten Gebildes, d. h. ohne Leistung von Arbeit über, und beide Körper erreichen unter Verlust der beweglichen Energie oder vielmehr unter Umwandlung derselben in unbewegliche einen Gleichgewichtszustand.

Das Gesetz von der Erhaltung der beweglichen Energie wäre demnach gültig, wenn die Strahlung ausgeschlossen werden könnte. Durch ihre Mitwirkung wird den natürlichen Vorgängen eine bestimmte Richtung dahin gegeben, dass sie im Sinne einer Abnahme der beweglichen Energie verlaufen. Bei der Allgemeinheit der Bedingungen, unter welchen die Umwandlung der anderen Energiearten in Wärme erfolgt, und bei der unausweichlichen Fähigkeit der Wärme, vorhandene Temperaturverschiedenheiten durch Strahlung auszugleichen, ist das Vorherrschen der Vorgänge, welche eine Abnahme der beweglichen Energie bedingen, ganz allgemein.

Hat ein derartiger Ausgleich oder Verlust von beweglicher Energie stattgefunden, so kann der Vorgang, an dem er beteiligt war, nicht mehr in sich rückgängig gemacht werden, sondern nur unter Verbrauch anderswoher entnommener beweglicher Energie. Es sind dies die nicht umkehrbaren Vorgänge, und man kann daher die theoretisch so sehr wichtigen umkehrbaren Vorgänge ganz allgemein als solche definieren, bei welchen keine Strahlung stattfindet. Praktisch ist ein solcher Vorgang in strengem Sinne nicht herstellbar. Man nähert sich aber offenbar dem Ideal der umkehrbaren Vorgänge um so leichter an, je schwieriger sich die beteiligten Energiearten in Strahlung verwandeln, am leichtesten also in der Mechanik. In der That haben wir beispielsweise im Sonnensystem ein Gebilde, welches sich, obwohl wir theoretisch seine Unvollkommenheit behaupten müssen, empirisch nicht von einem vollkommen umkehrbaren unterscheiden lässt.

Ferner sind nahezu umkehrbar die Vorgänge mit Beteiligung anderer Energiearten, welche bei konstanter Temperatur oder isotherm verlaufen und daher zu einem Energieausgleich durch Wärmestrahlung keinen Anlass geben, wie wir solche z. B. in der Elektrik, insbesondere in der Elektrochemie zahlreich kennen gelernt haben. Ein gewisses Mass von Nichtumkehrbarkeit ist auch hier immer vorhanden, weil streng isotherme Vorgänge empirisch nicht beobachtbar sind, da sie unendlich lange Zeit beanspruchen würden. Zur Erlangung der erforderlichen Wärmebewegungen

müssen stets endliche Temperaturverschiedenheiten angewendet werden, und diese bedingen einen nicht umkehrbaren Rest, der aber beliebig klein gemacht und somit für den idealen Grenzfall vernachlässigt werden kann.

10. Die Wärmeleitung. Bei den vorstehenden Erörterungen ist ausschliesslich von der Strahlung als dem Vorgange, durch welchen Verluste an beweglicher Energie eintreten, die Rede gewesen, während es doch noch einen zweiten giebt, der viel häufiger den gleichen Verlust verursacht und sich daher der Beobachtung überall aufdrängt: die Wärmeleitung. Nun besitzt die Leitung auch die andere energetische Eigentümlichkeit der Strahlung, dass sie sich nicht kompensieren lässt, und ohne jede Beeinflussung durch andere Energien den Ausgleich von Temperaturverschiedenheiten hervorruft. Es ist daher berechtigt, nach einem möglichen Zusammenhange zwischen Leitung und Strahlung zu fragen.

Ein solcher Zusammenhang ist schon vor langer Zeit von Fourier<sup>1)</sup>, dem Forscher, welcher durch die Formulierung der Gesetze der Wärmeleitung grundlegend für viele Gebiete der Physik gewirkt hat, angenommen worden. Durch die gegenwärtig so sehr verbreitete kinetische Hypothese der Wärme ist diese Auffassung in den Hintergrund gedrängt worden, ohne dass ihre Zweckmässigkeit und Angemessenheit jemals in Zweifel gezogen wäre; die vorstehenden Erwägungen lassen schliessen, dass jene ältere Vorstellung in der That die angemessenere von beiden ist.

Fourier äussert sich folgendermassen: „Man verfährt am einfachsten und bleibt am meisten mit der Erfahrung im Einklang, wenn man sich die Verbreitungsweise der Wärme ähnlich wie die des Lichtes vorstellt. Die voneinander abstehenden Molekeln der einzelnen Körper teilen sich gegenseitig durch den zwischenliegenden leeren Raum hindurch ihre Wärmestrahlen mit, genau so, wie sie es mit Lichtstrahlen thun würden....

„Bringt man in einen rings geschlossenen, konstant temperierten Raum eine Anzahl voneinander getrennter, ungleich erwärmter Körper, so empfangen sie voneinander Wärmestrahlen und schicken sich gegenseitig solche zu. Durch diesen Austausch variieren ihre Temperaturen fortwährend und streben alle, der des Hohlraums gleich zu werden. Der Schlusseffekt fällt hier, wie man sieht, genau so aus, wie wenn Temperaturverschiedenheiten zwischen den einzelnen Teilen eines festen

---

<sup>1)</sup> Theorie d. Wärme. Deutsch von Weinstein. § 40 u. 44.

Körper sich ausgleichen. In der That sind aber auch die einzelnen Molekeln eines Körpers voneinander durch leere Räume getrennt, und ferner besitzen auch die Molekeln die Eigenschaft, Wärme zu emittieren und absorbieren. Jede Molekel schickt Wärmestrahlen nach allen Richtungen aus und empfängt solche von allen Richtungen.“

Es ist noch besonders zu bemerken, dass die grosse Langsamkeit, mit welcher sich die geleitete Wärme in festen Körpern verbreitet, dafür spricht, dass es sich hier nicht um ein einfaches Phänomen handelt, zumal da die Wärmestrahlung so ausserordentlich schnell erfolgt.

Diese Anschauung ist im übrigen nicht in dem Masse an die Molekularhypothese gebunden, wie aus der Darstellung Fouriers hervorzugehen scheint. Dass räumliche Unstetigkeiten in Intervallen von  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  cm in aller festen und flüssigen Materie vorhanden sind, ist eine von jeder Hypothese unabhängige experimentelle Thatsache, und mehr ist zur Begründung jener Anschauung nicht erforderlich.

11. **Das Gebiet der Strahlung.** Der Raum, von dessen Beschaffenheit, d. h. von dessen Energieinhalt und -verteilung wir Kenntnis erlangen können, ist je nach der Natur der zu diesem Zweck benutzten Sinnesorgane ein ausserordentlich verschiedener. Während die Möglichkeit, das Vorhandensein von gewissen Objekten durch den Geschmack oder Geruch zu erkennen, auf räumlich begrenzte Gebiete des Körpers, die Mund- und Nasenhöhle, beschränkt ist, in denen die Objekte anwesend sein müssen, ist der Tast- und Temperatursinn wenigstens über den ganzen von der Epidermis bekleideten Umfang unseres Körpers ausgedehnt. Durch das Gehör beherrschen wir bereits viel weitere Gebiete, die günstigenfalls sich nach Kilometern messen lassen. Das Auge endlich bestimmt die äussersten räumlichen Grenzen des Erkennbaren, und die Grenzen seiner Thätigkeit sind die Grenzen des für uns existierenden Weltalls.

In gleicher Reihe stuft sich der Betrag der zur Empfindung erforderlichen Energie ab. Zum Zwecke der Geschmacks- und Geruchsempfindung muss chemische Energie bethätigt werden; da diese sich von gewissen anderen Energiearten nicht trennen lässt, d. h. an der Materie haftet, so muss zur Erregung dieser Empfindungen Materie verbraucht und umgewandelt werden, wenn auch unter Umständen ausserordentlich geringe Mengen Materie genügen.

Das Tastgefühl wird bereits mittels einer blossen Energieübertragung, sei es Wärme, sei es mechanische Energie bethätigt, und setzt für erstere nicht einmal die unmittelbare Berührung mit einem materiellen Objekt voraus. Das Gehör wird ausschliesslich durch übertragene

Energie erregt, und die ausserordentlich geringen Mengen derselben, welche noch merkliche Empfindungen erregen können, lassen sich z. B. durch Bestimmung der im Telephon sich bethätigenden Mengen elektrischer Energie ermitteln. Doch erfolgt die Energieübertragung noch durch ponderable Materie, die Luft.

Das Auge endlich begnügt sich mit den allergeringsten Energiemengen, die durch keine bekannte Materie übertragen werden, und hat seine so überaus weit reichende Wirkung durch die Verwertung der strahlenden Energie zur Erregung der Sinnesempfindung. Wie gering die Energiemengen sind, welche zur Erregung von Gesichtsempfindungen ausreichend sind, geht daraus hervor, dass auch die aufs äusserste verfeinerten objektiven Messhilfsmittel für strahlende Energie, die wir besitzen, z. B. das Bolometer, weit an Empfindlichkeit hinter dem Auge zurückbleiben, welches unzweifelhaft von allen Apparaten dasjenige ist, welches auf die geringsten Energiemengen anspricht.

Nebst dieser Eigentümlichkeit besitzt die strahlende Energie noch eine zweite von ähnlich wertvoller Beschaffenheit. Infolge der Unabhängigkeit voneinander, mit welcher sich die verschiedenen Störungen des Energiegleichgewichts durch den Raum fortpflanzen, gewährt die strahlende Energie uns ein getreueres Abbild von der räumlichen Beschaffenheit des strahlenden Objekts, als wir es durch irgend einen anderen Sinn erlangen. Diese Eigentümlichkeit unterscheidet z. B. in charakteristischer Weise das Sehen vom Hören, welches letztere uns nur ganz grobe räumliche Verhältnisse erkennen lässt, und ist zunächst durch die ungemeine Kleinheit der dem Auge zugänglichen Energiewellen bedingt. Wesentlich ist dabei allerdings auch die Beschaffenheit des Auges, durch welche eine Energieverteilung auf der lichtempfindlichen Netzhaut hervorgerufen wird, welche der des strahlenden Körpers geometrisch ähnlich ist, und daher ein Bild derselben entstehen lässt.

## **Zweites Kapitel. Allgemeines zur Photochemie.**

**1. Beziehungen zwischen chemischer und strahlender Energie.**  
Zwei Gruppen von Erscheinungen entstehen durch die wechselseitige Umwandlung der chemischen und der strahlenden Energie: einerseits die Bildung der letzteren aus der ersteren, und andererseits die Umwandlung strahlender Energie in chemische.



Die erste Gruppe ist zwar von sehr grosser technischer Bedeutung, hat aber bisher eine entsprechende wissenschaftliche Behandlung kaum erfahren. Die künstliche Erzeugung des Lichtes durch Kerzen, Lampen und ähnliche Vorrichtungen beruht auf der Umwandlung chemischer Energie in strahlende. Gewöhnlich ist die Sache so aufgefasst worden, als verwandele sich zunächst die chemische Energie in Wärme, und infolge der so erlangten hohen Temperatur der an dem Vorgang beteiligten Stoffe gehe weiter ein Teil der Energie in Strahlung über. Eine solche Annahme würde bedingen, dass die von einer Flamme ausgestrahlte Energie jeder Art ihrer Menge nach niemals mehr betragen darf, als die, welche ein gleichgestalteter absolut schwarzer Körper (S. 1010) von gleicher Temperatur aussendet. Dieser Schluss steht aber mit der Erfahrung in Widerspruch, indem Lichtentwicklung bei einzelnen chemischen Vorgängen auch bei so niedrigen Temperaturen erfolgt, bei welchen ein absolut schwarzer Körper überhaupt noch keine sichtbaren Strahlen aussendet. Auch sind mehrere bei hoher Temperatur verlaufende Verbrennungsvorgänge bekannt, welche viel mehr Licht aussenden, als der Flammentemperatur entspricht; dies ist z. B. von Rogers<sup>1)</sup> an der Flamme des brennenden Magnesiums nachgewiesen worden, deren Temperatur 1340° ist, während der Charakter der Strahlung auf eine Temperatur von etwa 5000° schliessen lassen würde.

Es ist hieraus zu schliessen, dass voraussichtlich in allen Flammen ein grösserer oder geringerer Teil der strahlenden Energie sich unmittelbar aus chemischer bildet. In einer sehr sorgfältigen Arbeit ist noch vor kurzer Zeit von E. Pringsheim<sup>2)</sup> gezeigt worden, dass blosse Temperaturerhöhung die Gase nicht (oder nur sehr wenig) zum Leuchten bringt, während solches sofort eintritt, wenn chemische Vorgänge stattfinden oder möglich werden.

Es sind gelegentlich diese Erscheinungen darauf zurückgeführt worden, dass die Temperatur einzelner Molekeln während des tumultuarischen chemischen Prozesses ausserordentlich hoch, weit über die Mitteltemperatur des Ganzen gesteigert werden könne, wodurch diese Molekeln zum Glühen und Leuchten kommen. Hierin ist die unbewiesene Behauptung enthalten, dass der chemische Vorgang ein tumultuarischer sei, und ferner die, dass sehr grosse Temperaturverschiedenheiten zwischen sehr nahe aneinander liegenden Molekeln möglich seien. Man wird durch eine solche Annahme um keinen Schritt weiter geführt, da über das Mass der Abweichungen der einzelnen Molekeln von der Mitteltemperatur (falls man

<sup>1)</sup> Amer. Journ. of Sc. 43, 301. 1892.

<sup>2)</sup> Wied. 45, 428. 1892.

diese für sich überaus bedenkliche Annahme zugiebt) keine Anhaltspunkte aus den übrigen Bedingungen des Vorganges gefunden worden sind.

**2. Abhängigkeit der Strahlung von der Natur des strahlenden Körpers.** Eine sehr wichtige allgemeine Thatsache, welche hierher gehört, ist schon bei früherer Gelegenheit (I, 258) in anderem Zusammenhange erwähnt worden. Leuchtende Gase geben Strahlen von ganz bestimmten Perioden aus, welche von der Temperatur in weitesten Grenzen unabhängig sind. Es ist dies die Thatsache, auf welcher die Spektralanalyse beruht. Hier interessiert uns der aus ihr zu ziehende Schluss, dass die Vorgänge, auf welchen das periodische Ausstossen strahlender Energie von seiten der leuchtenden Gase beruhen, von der Temperatur nur in Bezug auf die Menge der bei jedem Stoss ausgesonderten Energie, nicht aber in Bezug auf die Dauer der Periode beeinflusst werden. Es ist dies ein weiterer Wahrscheinlichkeitsgrund dafür, dass sie keine ausschliesslichen Wärmephänomene sind<sup>1)</sup>.

Da nun weiter das Leuchten der Gase wesentlich durch die chemischen Vorgänge, denen sie unterliegen, bedingt ist, so ergibt sich der bemerkenswerte Schluss, dass die Spektralerscheinungen nicht sowohl als Folgen der Eigenschaften der Gase selbst oder ihrer Molekeln, als vielmehr als Folgen bestimmter chemischer Vorgänge an ihnen aufzufassen sind. Im übrigen ist betreffs des Zusammenhanges zwischen Periode und der chemischen Natur der Gase das unter Spektralanalyse im ersten Bande Gesagte nachzusehen.

Flüssigkeiten und feste Körper leuchten meist infolge von Wärmestrahlung. Sie geben im allgemeinen stetige Spektra ohne deutliche Linien oder Banden. Zwar giebt es zahlreiche Stoffe, welche bei der Absorption solche zeigen, doch sind das fast ausnahmslos Stoffe, welche die Glühhitze nicht aushalten, und daher nicht zu selbstthätigem Leuchten gebracht werden können, anderenfalls müssten natürlich den Gebieten stärkster Absorption solche stärkster Emission entsprechen; glühendes Eosin würde z. B. grün leuchten.

**3. Die Umwandlung strahlender Energie in chemische.** Während strahlende Energie, die so leicht aus Wärme entsteht, mit gleicher Bereitwilligkeit in Wärme übergeht, sind die Übergänge in chemische Energie zwar sehr verbreitet (S. 1012), erfordern aber besondere Voraussetzungen in Bezug auf ihre Periode und die Beschaffenheit des die

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Rob. v. Helmholtz, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase. Berlin 1890. Ferner W. H. Julius, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin 1890.

Umwandlung bewirkenden Stoffes. Nur Strahlen von bestimmteren Perioden (die allerdings häufig in ziemlich weite Grenzen eingeschlossen sind, verursachen bei einem gegebenen Stoffe chemische Vorgänge, und es muss daraus geschlossen werden, dass durch die periodische Energiezufuhr mittels der Strahlung periodische Phänomene in dem Stoffe erzeugt werden, welche zu besonders reichlicher Aufnahme der zugeführten Energie und in der Folge zu entsprechenden chemischen Vorgängen führen. Man stellt sich diese Vorgänge meist unter dem Bilde elastischer Schwingungen der Molekeln um ihre Gleichgewichtslage dar und erhält auf diese Weise einen anschaulichen Vergleich mit den akustischen Resonanzerscheinungen. Es muss aber betont werden, dass eine möglichst hypothesenfreie Naturbetrachtung, die unter allen Umständen das Ziel der Wissenschaft ist, auf derartige Bilder verzichten wird und sie durch eine Feststellung, unter welchen Bedingungen im allgemeinen rhythmische Energiezufuhr eine derartige Summierung erfährt, ersetzen muss. Zur Zeit ist freilich unter dem vorherrschenden Einflusse mechanistischer Hypothesen hierzu noch kein bemerklicher Anfang gemacht worden.

Auf den nachstehenden Seiten sind die vorhandenen Kenntnisse über die Umwandlung strahlender Energie in chemische zusammengestellt worden. Der Name Photochemie, welcher für dies Gebiet üblich ist, muss allerdings als zu beschränkt bezeichnet werden, da sich die Umwandlung nicht auf die sichtbaren Strahlen beschränkt, doch kann von einer Änderung abgesehen werden, da durch ihn keine Irrtümer zu befürchten sind.

4. **Ältere Geschichte**<sup>1)</sup>. Die Anfänge der Photochemie sind dieselben, wie die der Thermochemie: auch hier haben physiologische und technische Probleme die Notwendigkeit einer allgemein wissenschaftlichen Untersuchung der Erscheinungen nahe gelegt. Von einer solchen war bei den ältesten hierhergehörigen Beobachtungen: dass die Pflanzen nur im Lichte grün werden, und dass manche Farben im Sonnenlichte sich ändern, deren Formulierung noch dem Altertum angehört, noch keine Rede. Die Beobachtungen von J. H. Schultze über die Lichtempfindlichkeit der Silberverbindungen um das Jahr 1727, welche sogar zur Erzeugung primitiver Lichtbilder führten, scheinen über die Feststellung der Thatsache der Lichtempfindlichkeit nicht viel hinauszugehen. Doch lässt sich insofern eine wissenschaftliche Behandlung des Problems erkennen, als Schultze durch besondere Versuche feststellte,

---

<sup>1)</sup> Benutzt wurde J. M. Eders ausf. Handb. der Photographie I, zweite Auflage, Halle 1890, wo sich sehr vollständige Litteraturangaben vorfinden.

dass nur das Licht, und nicht die Wärme die Wirkung ausübt, und dass diese nur an den vom Licht getroffenen Stellen erfolgt und keineswegs auf die übrigen Teile des lichtempfindlichen Stoffes übergeht.

Eine Abhängigkeit der Wirkung von den bedingenden Umständen war von Schultze nur in Rücksicht auf die Intensität des Lichtes beobachtet worden; im Brennpunkte einer Linse trat die Schwärzung augenblicklich ein, während sie im Sonnenschein einige Zeit erforderte. Die Erkenntnis, dass die Qualität des Lichtes einen Einfluss ausübt, ist auf Scheele (1777) zurückzuführen, welcher zuerst den für dies Gebiet typischen Versuch ausführte<sup>1)</sup>. Er liess ein Spektrum auf mit Chlorsilber überzogenes Papier fallen und stellte fest, dass die Wirkung im violetten Teil am frühesten beginnt und sich am kräftigsten entwickelt. Von Senebier<sup>2)</sup> wurde 1782 eine zahlenmässige Feststellung der vorhandenen Unterschiede versucht; die Zeit zur Hervorrufung einer Färbung des empfindlichen Papiers betrug im violetten, blauen, grünen, gelben und roten Lichte folgeweise 15, 29, 37, 330 und 660 Sekunden.

Die letzteren Messungen sind bereits im Interesse der Pflanzenphysiologie angestellt worden, denn Senebier hatte soeben gleichzeitig mit Ingenhous die Zersetzung der Kohlensäure durch Pflanzen im Sonnenlicht unter Abscheidung von Sauerstoff entdeckt.

Dieses Problem bildet nun von da ab den einen Angelpunkt, um welchen sich die photochemischen Interessen drehen. Daubeny<sup>3)</sup> suchte zuerst den Einfluss der Farbe des Lichtes auf die Kohlenstoffassimilation festzustellen; später nahmen Draper, Cloez und Gratiolet, Sachs, Pfeffer und viele andere die Frage auf und entschieden sie dahin, dass das Maximum der Wirkung im Gelb liege.

Einen zweiten grossen Impuls erhielt die Photochemie mit der Erfindung der Photographie durch Daguerre (1839). Die ursprünglich zu technisch-künstlerischen Zwecken ausgearbeiteten Methoden erfuhren alsbald wissenschaftliche Anwendungen der mannigfaltigsten Art; insbesondere die zahlreichen und vielseitigen Versuche Becquerels nahmen ihren Ausgang unmittelbar aus photographischen Anregungen.

5. **Qualitative Verschiedenheit der Lichtwirkung.** Über die Beschaffenheit der chemisch wirksamen Strahlen ist lange Zeit eine falsche Vorstellung herrschend gewesen, welche, durch Biot und Melloni veranlasst, gegenwärtig wohl verschwunden ist. Man dachte sich das Spektrum als eine Übereinanderlagerung dreier verschiedener und

<sup>1)</sup> Von der Luft und dem Feuer, 72.

<sup>2)</sup> Mém. Phys.-Chim. III.

<sup>3)</sup> Phil. trans. 1836, 149.

unabhängiger Spektra: des Wärme-, Licht- und chemischen Spektrums. Die Wärme zeigt sich bereits im Ultraroten ausserhalb des Gebietes der sichtbaren Strahlen und hat ihr Maximum im roten Teile des gewöhnlichen prismatischen Spektralbildes. Das Maximum der Lichtintensität liegt im Gelb, und für die zuerst untersuchten chemischen Wirkungen auf Chlorsilber fand Scheele, wie erwähnt, das Maximum im Violett, und die Wirkung erstreckte sich an dieser Seite des Spektrums gleichfalls weit über die sichtbaren Gebiete hinaus, wie Ritter zuerst (1801) gesehen hatte.

Die Vorstellung von spezifisch chemisch aktiven Strahlen wurde einigermassen unterstützt durch die Thatsache, dass auch Chlorwasser und Chlorknallgas die Hauptwirkung im Blau und Violett erfahren.

Ferner machte Biot<sup>1)</sup> und später Malaguti<sup>2)</sup> die Beobachtung, dass manche farblos durchsichtige Körper die chemische Wirkung sehr erheblich verzögern können, was auf ein Zurückhalten der chemischen und ein Durchlassen der leuchtenden Strahlen hinzuweisen schien. Später ist die Erscheinung auf die Absorption der ultravioletten Strahlen zurückgeführt worden, welche natürlich die Farbe nicht beeinflusst.

Durch Daubeny war für die Assimilationswirkungen der Pflanzen das Maximum der Wirkung weit ausserhalb des gewöhnlichen „chemischen Strahls“, im Gelb, erkannt worden, und Draper hat diesen Befund bestätigt. Dass auch verschiedene photographische Stoffe in verschiedener Weise sich zu den Strahlen des Spektrums verhalten, scheint dann zuerst von Becquerel<sup>3)</sup> sicher festgestellt zu sein. Er fand zunächst, dass Chlorsilber, welches so kurze Zeit belichtet war, dass noch keine sichtbare Färbung entstanden war, sich anders verhält, als unbelichtetes Chlorsilber: das letzte wird nur von ultravioletten, violetten und blauen Strahlen verändert, während das erste sich auch gegen rotes, gelbes und grünes Licht empfindlich zeigt. Während unbelichtetes Chlorsilber bei den Fraunhoferschen Linien G und H den Anfang der Wirkung zeigt, beginnt bei belichtetem sich gleichzeitig ein Eindruck im Ultrarot zu zeigen. Brom- und Jodsilber verhielten sich ähnlich, doch schien der Ort des Maximums kleine Verschiebungen zu erfahren.

Dagegen giebt Papier, welches mit Kaliumbichromat getränkt ist, den Anfang der Wirkung bei F im Grün zu erkennen, von wo der Einfluss sich nach beiden Seiten ausbreitet. Das gelbe Papier, welches man durch Anwendung von Guajak tinktur erhält, färbt sich im Spektrum

<sup>1)</sup> C. r. 8, 259 und 315.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. 72, 5. 1839.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 9, 263. 1845.

zuerst weit im Ultraviolett, bei M, während das blaue Papier, das man durch Aussetzen des gelben an das Tageslicht erhält, im Spektrum von F aus sich entfärbt.

Diese Thatsachen lassen sich nicht mit der Annahme spezifischer chemischer Strahlen, die etwas anderes, als Lichtstrahlen sind, in Einklang bringen. Ferner spricht für die Einheitlichkeit der strahlenden Energie das Auftreten sämtlicher Fraunhoferscher Linien bei photographischen Aufnahmen des Spektrums. Schon Ritter hatte bei der Entdeckung der ultravioletten Strahlen dieselben bemerkt, und gegenwärtig bildet die Photographie eines der wichtigsten Hilfsmittel für Spektraluntersuchungen. Gäbe es vom Licht verschiedene chemische Strahlen, so wäre das regelmässige Fehlen derselben an den dunklen Stellen des Spektrums ein unbegreiflicher Zufall.

Ferner sind die durch die Periodizität bedingten Eigenschaften des Lichtes auch an den chemisch wirksamen Strahlen beobachtet worden. Bérard fand, dass sie Polarisationserscheinungen zeigen, Arago wies Interferenz nach; dass die Schwingungsrichtung des polarisierten Strahles auf die chemische Wirkung keinen Einfluss hat, ist noch ausdrücklich von Draper<sup>1)</sup> festgestellt worden.

Endlich hat sich erwiesen, dass die Gesetze für die Intensität der photochemischen Wirkungen, ihre Änderung mit der Entfernung, durch Reflexion, Brechung und Polarisation, sowie endlich durch absorbierende Medien genau dieselben sind, wie sie für die physiologische Helligkeit erwiesen waren. Die grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der messenden Photochemie oder Aktinometrie verdanken wir Bunsen und Roscoe.

---

### Drittes Kapitel. Die Aktinometrie.

1. **Aktinometrie.** Die erste Aufgabe, welche zum Zweck wissenschaftlicher Erforschung eines neuen Gebietes gelöst werden muss, nachdem die Natur desselben qualitativ bekannt geworden ist, besteht in der Auffindung einer passenden Messmethode. Aus Herschels Bezeichnung der Strahlen, insofern sie chemische Wirkung üben, als aktinischer Strahlen, ist der Name Aktinometrie für die Lehre von der Messung derselben gebildet worden.

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 1, 368. 1851.

Als die ersten, noch ganz rohen aktinometrischen Versuche können die oben erwähnten von Senebier über die verschiedene Wirkung der Spektralfarben angesehen werden. Sie beruhen auf der Annahme, dass zur Erzeugung einer bestimmten chemischen Wirkung geringere Intensität des Lichtes durch grössere Dauer der Einwirkung kompensiert werden kann, und enthalten implizite den Satz, dass die gleiche Wirkung sich ergibt, wenn das Produkt von Intensität und Dauer gleichgros ist. Von einem klaren Erfassen dieses Satzes ist freilich noch nicht die Rede, viel weniger von einem Beweise desselben.

Die Versuche von Senebier gehen nicht über eine unsichere subjektive Schätzung der Wirkung hinaus. Ein objektives Mass für die chemische Lichtwirkung hat etwas später (1792) Saussure in der Messung der Umwandlung gefunden, welche das Chlorsilber im Sonnenlicht erleidet. Die Thatsache, dass Chlorwasser sich im Dunklen unverändert hält, im Lichte dagegen Sauerstoff und Salzsäure bildet, war etwas früher (1785) von Berthollet entdeckt worden.

Dieselbe Reaktion ist später<sup>1)</sup> von W. C. Wittwer aktinometrisch verwertet worden.

Gay-Lussac und Thénard entdeckten 1809 die Einwirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoffgas. Die Benutzung dieses Vorganges zu aktinometrischen Zwecken rührt von Draper<sup>2)</sup> her, welcher ein eigenes Instrument, das „Tithonometer“, konstruierte, mit dem er einige wichtige allgemeine Thatsachen feststellte. Die folgende Fig. 67 giebt eine Darstellung desselben. Eine Glasröhre *ac* ist in Form eines umgekehrten Hebers mit etwas divergenten Schenkeln gebogen; einerseits ist sie (bei *a*) geschlossen, andererseits verlängert sie sich in ein schmales Skalenrohr *cf*. Der schraffierte Teil ist geschwärzt, *d* ist ein Schirm. Man füllt das Instrument mit Salzsäure, welche durch Elektrolyse mit Chlor gesättigt ist, entwickelt mit Hilfe der eingeschmolzenen Platindrähte *xy* im Instrument selbst die erforderliche Menge Chlorknallgas, bis die Salzsäure an das obere Ende der Skala gestiegen ist, und überzeugt sich durch Aussetzen an diffuses Tageslicht, dass dasselbe beim Belichten vollständig verschwindet. Bleibt

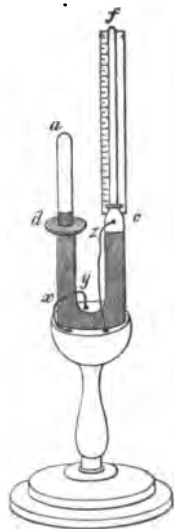


Fig. 67.

<sup>1)</sup> Pogg. 94, 597. 1855.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (3) 23, 401. 1843.

noch eine Wasserstoffblase, so kann man mit Hilfe des dritten Drahtes z die vollständige Sättigung der Salzsäure mit Chlor herbeiführen.

2. **Bunsen und Roscoes Aktinometer.** Bunsen und Roscoe zeigten<sup>1)</sup>, dass Draper bei der Konstruktion seines Instruments einige wichtige Umstände übersehen hat. Da die Empfindlichkeit des Chlorknallgases gegen Licht sich äusserst abhängig von der Zusammensetzung zeigt, so muss jeder Umstand, welcher diese beeinflusst, auch jene verändern. Solche Umstände sind aber durch die wechselnden Druckverhältnisse im Tithonometer gegeben, da die Absorptionskoeffizienten des Wasserstoffs und Chlors sehr verschieden sind, und daher bei Änderungen des Druckes keineswegs gleiche Volume beider Gase von der Flüssigkeit abgegeben oder aufgenommen werden.

Bunsen und Roscoe stellten zunächst fest, dass nach mehrstündiger Elektrolyse reiner Salzsäure von 1.148 spez. Gew. zwischen Kohleelektroden das entwickelte Gas aus gleichen Volumteilen Chlor und Wasserstoff besteht und in seiner Zusammensetzung ganz konstant ist. Mit solchem reinen Chlorknallgase beschickten sie durch drei- bis sechstägiges Hindurchleiten den in Fig. 68 dargestellten aktinometrischen

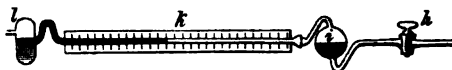


Fig. 68.

**Apparat.** Das Insolationsgefäss i ist in flacher Dosenform aus dünnem Glase geblasen; es enthält in seinem unteren, geschwärzten Teile Wasser und steht durch einen Schliiff mit dem Skalenrohr k in Verbindung. Nach der anderen Seite ist es durch einen Hahn abgeschlossen. Das Skalenrohr trägt am Ende ein kleines, mit Wasser gefülltes Gefäss l. Wenn alle Flüssigkeiten dieses Apparates mit Chlorknallgas gesättigt sind, so schliesst man den Hahn h. Fällt jetzt ein Lichtstrahl auf i, so wird Salzsäure gebildet, welche von dem in i befindlichen Wasser sofort aufgenommen wird. Dem entsprechend bewegt sich ein Wasserfaden im Skalenrohr von l nach i, welcher die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs und somit die Lichtmenge zu bestimmen gestattet. Natürlich muss der ganze Apparat durch eine passende Umhüllung gegen jede fremde Lichtwirkung geschützt sein.

An diesem Apparat, der eine äusserst sorgsame Behandlung erfordert, haben Bunsen und Roscoe nun eine genügende Konstanz der

<sup>1)</sup> Pogg. 100, 43, 1857. — Klassiker d. exakten Wiss. Nr. 34 und 38. Leipzig 1892.



Angaben, unabhängig von äusseren Umständen, erzielen können. Die Einstellungen waren bei ungeänderter Lichtquelle proportional der Zeit der Belichtung und ergaben sich unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmassregeln auch nach erneuter Füllung gleich gross für gleiche Lichtintensität. Die Temperatur äusserte innerhalb  $18^{\circ}$  bis  $26^{\circ}$  gleichfalls keinen Einfluss, so dass das Instrument allgemein vergleichbare Messungen ermöglichte, deren Einheit nur von den Dimensionen des Insolationsgefässes und des Strahlenrohrs abhängig war.

Das Bunsen-Roscoesche Aktinometer hat in der Folge einige Abänderungen erfahren, die indessen kaum über das Stadium des Vorschlages hinausgekommen sind. So ersetzt Burnett<sup>1)</sup> den Wasserstoff des Chlorknallgases durch Kohlenoxyd, um der Explosionsgefahr bei zu starkem Licht zuvorzukommen. Dufour<sup>2)</sup> misst die Stärke eines elektrischen Stromes, welche erforderlich ist, um gerade die Chlorknallgasmenge wieder herzustellen, welche durch die Lichtwirkung verschwindet.

Bei dieser Gelegenheit soll auf einen häufig begangenen Irrtum hingewiesen werden. Man hat zuweilen die Wärmemenge, welche bei dem durch das Licht ermittelten Verbindungsvorgang frei wird, als Äquivalent der photochemischen Energie aufgefasst. Das ist ganz irrtümlich, denn diese Wärme rührt ausschliesslich von der vorhandenen chemischen Energie her. Das Licht leistet nur die Arbeit, welche erforderlich ist, um das Chlor in den Zustand zu versetzen; vermöge dessen es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff verbindet. Über die Beschaffenheit dieser Veränderung haben wir keine Kenntnis. Von Budde<sup>3)</sup> ist die Vermutung ausgesprochen worden, dass die fragliche Änderung die Trennung der Chlormolekeln in einzelne Atome,  $\text{Cl}_2 = 2 \text{Cl}$ , ist. Die scheinbare Bestätigung dieser Vermutung durch die stärkere Ausdehnung, welche freies Chlor anderen Gasen gegenüber im Sonnenlicht erfährt, ist von demselben Autor später<sup>4)</sup> als irrtümlich erkannt worden, da die Erscheinung durch eine starke Absorption des Lichtes im Chlor und entsprechende Erwärmung hervorgerufen wird, doch ist dadurch die Vermutung selbst nicht hinfällig geworden.

3. **Eders Aktinometer.** Die Oxalsäure, welche für sich ziemlich beständig ist, erfährt durch zahlreiche Metallsalze im Lichte eine Oxydation zu Kohlensäure. Diese Wirkung wird von Uranoxyd-, Eisenoxyd-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 20, 406. 1860.

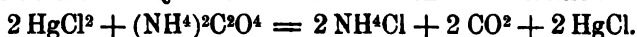
<sup>2)</sup> Beibl. 1881, 522.

<sup>3)</sup> Pogg. 144, 213. 1871.

<sup>4)</sup> ib. Erg. VI, 477. 1873.

und Quecksilberoxydsalzen hervorgebracht; wahrscheinlich wird jedes Metall sich verwenden lassen, welches zwei verschiedene, leicht ineinander übergehende Oxydationsstufen besitzt. Die Kenntniss der Lichtempfindlichkeit der Oxalsäure bei Gegenwart von Quecksilberoxydsalzen geht bis auf Torbern Bergmann (1776) zurück; zu aktinometrischen Zwecken ist die Methode von Fowler und Marchand vorgeschlagen worden, und J. M. Edler<sup>1)</sup> hat die Umstände ermittelt, unter welchen man genaue Messungen erhält.

Ein Becherglas von 120 ccm Inhalt wird mit einem lichtdichten Überzuge und einem übergreifenden Deckel versehen, in welchem sich eine Öffnung von bekannter Grösse (1 bis 10 qcm) befindet. Die lichtempfindliche Lösung wird hergestellt, indem man einerseits 80 g Ammoniumoxalat in 2 l Wasser, andererseits 50 g Quecksilberchlorid in 1 l Wasser auflöst, beide Flüssigkeiten vermischt und sie einige Minuten dem Tageslicht aussetzt, bis eine Trübung erscheint. Letzteres geschieht, um die Lösung mit Quecksilberchlorür zu sättigen. Von dem Gemenge werden 100 ccm in das Becherglas gebracht. Im Lichte scheidet sich alsbald Quecksilberchlorür nach der Reaktion ab



In dem Masse, wie die Lösung durch die Lichtwirkung ärmer an Quecksilberchlorid wird, verlangsamt sich der Zersetzungs Vorgang. Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wächst somit nicht proportional der Wirkung des Lichtes, sondern langsamer. Zur empirischen Korrektion der entsprechenden Fehler hat Eder durch gleichzeitige Belichtung von Lösungen, welche verschiedene Mengen Sublimat enthielten, die durch gleiche Lichtwirkung ausgeschiedenen Quecksilberchlorürmengen gemessen und giebt folgende Tabelle zur Korrektion der unmittelbaren Wägungen. Die Zahlen sind Gramme.

| gef.  | korr.  | gef.  | korr.  |
|-------|--------|-------|--------|
| 0.050 | 0.0505 | 0.650 | 0.746  |
| 0.100 | 0.103  | 0.700 | 0.830  |
| 0.150 | 0.156  | 0.750 | 0.894  |
| 0.200 | 0.211  | 0.800 | 0.964  |
| 0.250 | 0.265  | 0.850 | 1.037  |
| 0.300 | 0.323  | 0.900 | 1.106  |
| 0.350 | 0.380  | 0.950 | 1.176  |
| 0.400 | 0.439  | 1.000 | 1.247  |
| 0.450 | 0.499  | 1.100 | 1.400  |
| 0.500 | 0.560  | 1.200 | 1.670  |
| 0.550 | 0.621  | 1.300 | 1.950  |
| 0.600 | 0.683  | 1.350 | 2.140. |

<sup>1)</sup> Wied. Ak.-Ber. (2) 80, Okt. 1879.

Hat man durch die zu messende Lichtwirkung eine Ausscheidung von Quecksilberchlorür erhalten, so geht man mit dem Gewicht des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags in die erste Spalte unter gef. ein und findet in der korrespondierenden Zahl der zweiten Spalte unter korr. dasjenige Gewicht, welches entstanden wäre, wenn die Lösung stets dieselbe Konzentration behalten hätte, und welches daher der Lichtwirkung proportional ist. Indessen hält Eder selbst seine Zahlen über 1.0 hinaus für unsicher und empfiehlt, die Belichtung nicht weiter zu treiben.

Eder hat ferner den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Ausscheidung untersucht und giebt folgende Tabelle:

|      |       |
|------|-------|
| 0°   | 100   |
| 8°   | 105.8 |
| 15°  | 111.2 |
| 25°  | 125   |
| 30°  | 139   |
| 40°  | 177   |
| 48°  | 209   |
| 60°  | 304   |
| 80°  | 506   |
| 100° | 1850. |

Wird die bei 0° ausgeschiedene Menge gleich 100 gesetzt, so werden bei den angegebenen Temperaturen die verzeichneten Mengen ausgeschieden. Wie man sieht, nehmen die Zahlen mit wachsender Temperatur anfangs langsam, später immer schneller zu. Leider finde ich in meiner Quelle<sup>1)</sup> keine Angabe darüber, ob die Werte bereits wegen der Konzentrationsänderung berichtigt sind.

Schliesslich soll erwähnt werden, dass auf das Edersche Photometer hauptsächlich die ultravioletten Strahlen einwirken.

4. **Andere chemische Aktinometer.** Auf die Überführung von Oxalsäure in Kohlensäure mittels reduzierbarer Metallsalze haben viele Autoren Aktinometer zu begründen gesucht. Niepce de St. Victor empfahl Urannitrat und Oxalsäure (1859), Draper nahm 1857 Ferrioxalat. Die technische Ausführung der Messungen ist meistens auf die Verdrängung der Flüssigkeit durch die entwickelte Kohlensäure begründet und hat von verschiedenen Autoren mannigfaltige Abänderungen erfahren<sup>2)</sup>. Doch sind diese Instrumente kaum für technische, geschweige denn für wissenschaftliche Werke brauchbar. Auch die

<sup>1)</sup> Handb. d. Photogr. I, 380.

<sup>2)</sup> Näheres in Eders Handb. der Photogr. I, 366 u. ff.

exakteren Messmethoden mit Hilfe chemisch-analytischer Bestimmungen ergeben nur eine scheinbare Genauigkeit, solange nicht der Einfluss der stetig wechselnden Zusammensetzung ausreichend berücksichtigt wird.

Unter diesen Einwand fallen auch die Versuche von Leeds<sup>1)</sup> über die Jodausscheidung aus Lösungen von Kalium-, Lithium- und Kadmiumjodid, welche mit verschiedenen Säuren versetzt wurden. Die Jodausscheidung ist vom vorhandenen Sauerstoff abhängig, und dadurch enthalten die Versuche einen Faktor von unbekanntem und wechselndem Betrage.

5. **Theorie der chemischen Aktinometer.** Bei den Apparaten von Draper und Bunsen und Roscoe, in welchem die lichtempfindliche Substanz ein Gasgemenge ist, aus welchem das Produkt der Lichtwirkung, die Salzsäure, im Moment des Entstehens entfernt wird, bringt eine konstante Lichtwirkung, in gleichen Zeiten gleiche Ausschläge und in verschiedenen Zeiten proportionale Ausschläge hervor. Anders ist es bei lichtempfindlichen Flüssigkeiten, deren Gehalt sich während des Versuches unaufhörlich ändert und ändern muss. Die Theorie derartiger Aktinometer hat Wittwer<sup>2)</sup> gegeben, zunächst für das von ihm benutzte Chlorwasser. Dieselbe lässt sich aber nötigenfalls ohne Schwierigkeit verallgemeinern.

Die chemische Wirkung derselben Lichtmenge ist proportional dem Gehalt der Flüssigkeit an lichtempfindlichem Stoff.

Nach diesem Satz, den Wittwer als von vornherein einleuchtend aufstellt, muss das Verhältnis der Konzentrationen zweier verschiedener Lösungen bei gleichzeitiger Belichtung sich unverändert erhalten. Denn sei z. B. zu Anfang die eine Lösung doppelt so stark wie die andere, so wird durch die Belichtung doppelt so viel lichtempfindlicher Substanz aus ihr verschwinden, und der Rückstand bleibt wieder doppelt so stark, wie der andere. Wittwer bewies den Satz experimentell, indem er Chlorwasser von verschiedenem Gehalt gleichzeitig isolierte und den unveränderten Rest mass. Er fand

| Chlorgehalt   |      | Verhältnis    |       |
|---------------|------|---------------|-------|
| vor           | nach | vor           | nach  |
| dem Versuche. |      | dem Versuche. |       |
| 3.16          | 2.27 | 1.00          | 1.000 |
| 2.37          | 1.71 | 0.75          | 0.751 |
| 1.58          | 1.15 | 0.50          | 0.505 |

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 10, 89. 1880.

<sup>2)</sup> Pogg. 94, 598. 1855.

| Chlorgehalt |           | Verhältnis |           |       |
|-------------|-----------|------------|-----------|-------|
| vor         | nach      | vor        | nach      |       |
| dem         | Versuche. | dem        | Versuche. |       |
| {           | 3.01      | 2.19       | 1.00      | 1.000 |
|             | 2.26      | 1.62       | 0.75      | 0.739 |
|             | 1.51      | 1.12       | 0.50      | 0.512 |
| {           | 3.01      | 1.77       | 1.00      | 1.000 |
|             | 2.26      | 1.30       | 0.75      | 0.732 |
|             | 1.51      | 0.89       | 0.50      | 0.502 |

Wie man sieht, findet sich der Satz mit ziemlicher Annäherung bestätigt. Die Zahlen bedeuten Gewichtsteile Chlor auf 1000 Teile Wasser.

Wenn zweitens eine konstante Lichtquelle wirkt, so wird die Änderung des Gehaltes proportional dem augenblicklichen Gehalt  $s$ , und ferner proportional der Zeit  $dt$  und der konstanten Intensität  $J$  erfolgen. Wir setzen demgemäss

$$ds = -J s dt,$$

wo das negative Zeichen angiebt, dass mit zunehmender Zeit der Gehalt  $s$  abnimmt. Bei der Integration ist zu beachten, dass für den Anfang,  $t = 0$ , der ursprüngliche Gehalt  $s_0$  einzuführen ist. Wir finden nach Elimination der Konstanten

$$\ln \frac{s_0}{s} = Jt,$$

wo  $\ln$  den natürlichen Logarithmus bedeutet. Beim Übergang zu dekadischen Logarithmen folgt

$$\log \frac{s_0}{s} = 0.4343 Jt.$$

Es muss also der Logarithmus des Verhältnisses zwischen dem anfänglichen und dem zeitlichen Gehalt proportional der Zeit sein. Aus den Tabellen von Wittwer gebe ich die folgenden wieder:

| t   | s     | Jt     |        |
|-----|-------|--------|--------|
|     |       | beob.  | ber.   |
| 0'  | 3.329 | —      | —      |
| 10' | 2.969 | 0.1143 | 0.1094 |
| 20' | 2.613 | 0.2419 | 0.2189 |
| 30' | 2.432 | 0.3137 | 0.3283 |
| 40' | 2.108 | 0.4568 | 0.4377 |
| 60' | 1.723 | 0.6584 | 0.6566 |
| 70' | 1.601 | 0.7319 | 0.7660 |
| 0'  | 2.875 | —      | —      |
| 10' | 2.560 | 0.1158 | 0.1117 |
| 20' | 2.317 | 0.2158 | 0.2234 |

| t   | s     | Jt     |        |
|-----|-------|--------|--------|
|     |       | beob.  | ber.   |
| 30' | 2.094 | 0.8168 | 0.8351 |
| 40' | 1.860 | 0.4353 | 0.4468 |
| 50' | 1.622 | 0.5725 | 0.5585 |
| 70' | 1.291 | 0.8008 | 0.7819 |

Auch hier sieht man die beobachteten und die unter der Voraussetzung der obigen Beziehung berechneten Werte von  $\log \frac{s_0}{s} = mJt$  in naher Übereinstimmung.

Bei dieser Rechnung sind indessen einige Umstände ausser acht gelassen worden. Zunächst wurde angenommen, dass der Zersetzungsvorgang nur durch die Lichtintensität bedingt ist, dass also die bei der Umsetzung gebildete Salzsäure keinen Einfluss auf den Vorgang ausübt. In einer Kritik von Wittwers Versuchen, die trotz ihrer Berechtigung in einzelnen Dingen, namentlich in Bezug auf die experimentelle Ausführung, in der Hauptsache viel zu weit geht, haben Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> gezeigt, dass diese Annahme falsch ist; die Gegenwart grösserer Mengen Salzsäure (etwa 10 Prozent) kann die Zerlegung des Chlorwassers im Lichte ganz aufheben. Dies rührt daher, dass konzentrierte Salzsäure im Lichte ihrerseits mit dem Sauerstoff der Luft Chlor und Wasser bildet. Indessen enthält das von Wittwer benutzte Chlorwasser 0.1 bis 0.4 Proz. Chlor und kann daher auch nach der Zersetzung nicht mehr Salzsäure enthalten. Wittwer hat ferner von vornherein und auch später<sup>2)</sup> wiederholt darauf hingewiesen, dass Chlorwasser unter 0.1 Prozent Chlor nicht mehr Resultate giebt, welche mit der einfachen Formel übereinstimmen; über die Ursache der Abweichung liegt keine Untersuchung vor, sondern nur die Angabe, dass die Zersetzung in verdünnter Lösung schneller erfolgt, als nach der Formel zu erwarten wäre.

Man könnte die ursprüngliche Gleichung durch Einführung eines Faktors, welcher den Einfluss der Salzsäure proportional der Menge derselben zur Geltung bringt, vervollständigen, doch liegt keine hinreichend ausgedehnte Versuchsreihe vor, um die entsprechende Konstante zu bestimmen und die Formel zu prüfen. Auch tritt hier der störende Umstand auf, dass die Zerlegung des Wassers durch Chlor kein einfacher Vorgang ist, der durch die Gleichung  $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$  ausgedrückt wird, denn es bilden sich neben der Salzsäure konstant bestimmte Mengen von Chlorsäure<sup>3)</sup>. Dem entsprechend fand Wittwer,

<sup>1)</sup> Pogg. 96, 373. 1855.

<sup>2)</sup> Pogg. 97, 304. 1856 und L. A. Suppl. 4, 63. 1865.

<sup>3)</sup> Popper, L. A. 227, 161. 1885.

dass seine Formel ungültig wird, wenn der Chlorgehalt unter ein Tausendstel sinkt.

Ähnlichen Einwänden sind alle Aktinometer ausgesetzt, bei welchen die Umwandlungsprodukte mit der nicht umgewandelten Substanz gemengt bleiben, also alle, mit Ausnahme des von Bunsen und Roscoe. Dazu kommt, dass bei den meisten Aktinometern sich mehrere Stoffe an der Reaktion beteiligen. Sind diese nicht von vornherein in äquivalenten Mengen vorhanden, so ändert sich nicht nur die absolute Menge des lichtempfindlichen Stoffes während der Reaktion, sondern auch das Verhältnis seiner Bestandteile, und der Zersetzungsvorgang kann in keiner Weise mehr der einfachen Formel von Wittwer entsprechen. Erst wenn einer der Stoffe in so grosser Menge vorhanden ist, dass die Änderung derselben während der Reaktion praktisch nicht mehr in Betracht kommen kann, wird wieder die einfache Formel gültig.

Von verschiedenen Autoren ist die Bemerkung gemacht worden, dass die Lichtempfindlichkeit in hohem Masse von den Mengenverhältnissen der Bestandteile einer aktinometrischen Verbindung abhängig ist. Es wäre von grossem Interesse, die hier auftretenden Beziehungen systematisch zu untersuchen; für die mathematische Behandlung der entsprechenden Vorgänge werden die massgebenden Gesichtspunkte weiter unten in dem Kapitel über die Gesetze des Verlaufs chemischer Reaktionen ausführlich besprochen werden.

Ausser der oben besprochenen Vernachlässigung hat Wittwer in seiner ersten Abhandlung noch eine zweite namhaft gemacht. Durch die Einwirkung auf das Chlorwasser werden von dem auffallenden Licht bestimmte Strahlen verbraucht. Ist die Schicht unendlich dick, so werden alle Strahlen, welche überhaupt zur Wirkung befähigt sind, dieselben ausüben, hat sie aber eine begrenzte Dicke, so wird nur ein Teil der Strahlen absorbiert werden und zur Wirkung gelangen. Dieser Teil hängt ausser von der Schichtdecke noch vom Absorptionskoeffizienten des lichtempfindlichen Mittels ab, d. h. von dem Bruchteil des Lichtes, welcher von einer Schicht, deren Dicke gleich eins ist, absorbiert wird. Je grösser der Absorptionskoeffizient ist, um so vollständiger ist bei gegebener Dicke die Absorption.

Dieser Einwand trifft alle chemischen Photometer. Bei dem Apparat von Bunsen und Roscoe sind die Umstände die günstigsten, weil das Produkt der Lichtwirkung, das Chlorwasserstoffgas, in dem Masse entfernt wird, als es entsteht, und die Absorptionsverhältnisse daher ungeändert bleiben.

Alle anderen Aktinometer aber verändern während der Messung ihre Beschaffenheit und demgemäss voraussichtlich auch ihren Absorptionskoeffizienten. Hier lässt sich nur dadurch Abhilfe schaffen, dass man Stoffe mit möglichst hohem Absorptionskoeffizienten benutzt und sie in möglichst dicker Schicht anwendet.

Wittwer hat (a. a. O.) versucht, den Einfluss der Absorption mathematisch zu formulieren, doch ist er nicht zu einem ihn befriedigenden Ergebnis gelangt und begnügt sich mit der Aufstellung und Anwendung einer empirischen Korrektionsformel.

In neuerer Zeit ist die gleiche Aufgabe von Lemoine<sup>1)</sup> wieder aufgenommen und eingehend bearbeitet worden. Es ist dabei annähernd gelungen, der Schichtdecke Rechnung zu tragen, doch ist es noch nicht gelungen, die auftretenden Schwierigkeiten einigermaßen zu überwinden.

**6. Photographische Aktinometer.** Am nächstliegenden, und deshalb auch zuerst angewandt ist zu aktinometrischen Zwecken die Intensität der Färbung oder Schwärzung lichtempfindlicher Flächen. So hatte Senebier die oben erwähnten ersten aktinometrischen Versuche mit Chlorsilberpapier angestellt, und bis auf unsere Zeit werden immer wieder neue Vorrichtungen angegeben, um dies Prinzip nutzbar zu machen.

Indessen haben erst Bunsen und Roscoe<sup>2)</sup> das Verfahren zu einer wissenschaftlich brauchbaren Messmethode ausgestaltet. Zunächst bewiesen sie (s. w. u.), dass auf Chlorsilberpapier gleiche Schwärzungen erzielt werden, wenn bei verschiedener Intensität die Belichtungsdauer umgekehrt proportional derselben gewählt wird, dass also gleiche Produkte von Lichtstärke und Dauer gleiche Schwärzungen ergeben.

Ferner stellten sie durch eine lange Reihe von Versuchen fest, unter welchen Umständen man ein lichtempfindliches Papier von stets gleichbleibenden Eigenschaften erlangen kann. Das Ergebnis ist folgendes. In 3 l Wasser werden 300 g reines Chlornatrium gelöst. Die Flüssigkeit kommt in eine Schale von passender Grösse; photographisches Rohpapier (nicht albuminiert) wird völlig untergetaucht, fünf Minuten lang im Bade gelassen und dann senkrecht hängend an der Luft getrocknet.

Das Silberbad enthält 120 g Silbernitrat in 1 l Wasser. Man lässt das gesalzene Papier zwei Minuten auf der Oberfläche schwimmen und trocknet es dann an der Luft. Es kann bis 24 Stunden im Dunklen ohne Veränderung aufbewahrt bleiben.

<sup>1)</sup> C. r. 97, 1208. 1883; ib. 112, 936. 992. 1124. 1891.

<sup>2)</sup> Pogg. 117, 531. 1862.



Ein derartig präpariertes Papier ist, wie Bunsen und Roscoe an einer grossen Zahl von Messungen gezeigt haben, von stets gleicher Empfindlichkeit. Um dasselbe zu Messungen der chemischen Lichtstärke zu benutzen, bedienen sich die Verfasser eines schweren Pendels, durch dessen Schwingung ein dünnes, geschwärztes Glimmerblatt über einen Schlitz von 1.5 cm Breite und 19 cm Länge hin und her geschoben wird. Dadurch wird jeder Punkt des Schlitzes eine aus der Schwingungsdauer und der Amplitude des Pendels leicht zu berechnende Zeitlang dem Lichte ausgesetzt, und zwar so, dass diese Zeit von Null bis zur Schwingungsdauer des Pendels ansteigt. Durch Wiederholung des Versuches kann man die Zeit verdoppeln, verdreifachen u. s. w.

Auf diese Weise entstand ein Streifen, dessen Färbung von einem Ende bis zum anderen stetig zunahm. Derselbe wurde hinter einer kreisförmigen Öffnung, welche zur Hälfte mit einem Papier von Normalfärbung bedeckt war, so lange verschoben, bis die Stelle gefunden war; wo seine Färbung mit der normalen übereinstimmte. Aus der Entfernung dieser Stelle vom Anfangspunkt der Schwärzung, welche an einem Massstabe gemessen wurde, liess sich die Insulationsdauer  $t$  berechnen. Da zur Erzielung derselben Schwärzung, wie oben erwähnt, das Produkt von Lichtstärke  $J$  und Zeit  $t$  konstant sein muss, so folgt aus  $Jt = \text{konst.}$  die Intensität  $J = \frac{\text{konst.}}{t}$ , d. h. die Lichtstärke ist umgekehrt proportional der für die gleiche Schwärzung erforderlichen Insulationsdauer.

Die Normalfarbe wird hergestellt, indem 1000 Teile Zinkoxyd (auf nassem Wege gewonnen) mit einem Teile Lampenruss (mit Terpentinöl erhalten und 5 Minuten geglüht) so lange auf einem Reibstein mit Wasser, welches 0.8 Prozent Hausenblase enthielt, gerieben wurden, bis die Farbe sich nicht mehr änderte. Eine Stunde genügt im allgemeinen. Die nachstehenden Zahlen zeigen, dass auf diesem Wege sich eine unveränderliche Farbe herstellen lässt.

| Darstellung | Ablesung |      |      |      | Mittel |
|-------------|----------|------|------|------|--------|
| I           | 72.0     | 71.8 | 71.5 | 72.5 | 71.95  |
| II          | 72.5     | 72.0 | 72.0 | 72.0 | 72.12  |
| III         | 72.9     | 73.0 | —    | —    | 72.95  |
| IV          | 72.0     | 72.0 | 72.2 | 73.2 | 72.35  |
|             |          |      |      |      | 72.44. |

Die Zahlen sind Ablesungen an der Skale; die Mittelwerte der vier Darstellungen weichen nur um 0.5 mm vom allgemeinen Mittel ab.

Um bei der Beobachtung von kleinen Unterschieden der Farbe

unabhängig zu sein, sowie um den belichteten Streifen nicht zu verändern, wird die Messung im Natriumlicht, das durch eine Linse konzentriert wird, vorgenommen.

Auf diese Weise haben Bunsen und Roscoe ein überall in gleicher Weise herstellbares und vergleichbare Resultate gebendes Aktinometer erhalten, welches in der Folge von Roscoe mehrfach zu meteorologischen Zwecken angewendet wurde. Als Einheit der chemischen Lichtstärke nehmen sie diejenige an, welche in einer Sekunde ihrem Chlorsilberpapier die Normalfarbe erteilt.

Da die Anwendung des Pendelapparats unbequem ist, hat Roscoe später<sup>1)</sup> die Versuche so ausgeführt, dass er durch den Vergleich eines im Pendelapparat belichteten Streifens mit einem anderen, welcher durch Behandlung mit Natriumthiosulfat fixiert war, diesen graduierte, d. h. die jeder Stelle entsprechende Lichtintensität feststellte. Zur Ausführung einer Messung war dann nur erforderlich, ein Stück Normalsilberpapier während einer bestimmten Zeit zu belichten und die entstandene Schwärzung am graduierten Streifen aufzusuchen.

Von anderen Formen des photographischen Aktinometers ist wegen seiner Einfachheit auch das von H. W. Vogel<sup>2)</sup> konstruierte zu nennen. Man erhält es, wenn man aus gleichförmigem Seidenpapier eine Reihe gleich breiter Streifen schneidet, deren Länge stufenweise abnimmt, sie übereinander klebt und dadurch eine Skale von abnehmender Transparenz herstellt. Die Lichtmengen, welche durch die verschiedenen Lagen durchgehen, bilden eine geometrische Progression; geht durch die erste Papierlage  $\frac{1}{n}$  des auffallenden Lichtes, so durchdringt  $\frac{1}{n}$  von diesem, also  $\frac{1}{n^2}$  der ursprünglichen Menge die zweite Schicht und allgemein  $\frac{1}{n^p}$  die p<sup>te</sup> Schicht. Legt man hinter das Streifensystem lichtempfindliches Papier, so lässt sich die Lichtintensität aus der Zahl der Schichten, durch welche noch eine Wirkung stattgefunden hat, entnehmen. Zur Bequemlichkeit des Erkennens und Abzählens sind die einzelnen Lagen mit schwarzgedruckten Nummern versehen, welche weiss auf dem gefärbten Kopierpapier erscheinen.

**7. Galvanische Messung der photochemischen Wirkung.** Eine jede materielle Verschiedenheit zweier Elektroden, welche in einen Leiter zweiter Ordnung tauchen, strebt sich auszugleichen und ruft demgemäss

<sup>1)</sup> Pogg. 124, 353. 1865.

<sup>2)</sup> Pogg. 134, 146. 1868.

einen galvanischen Strom hervor, durch dessen Wirkung der erforderliche Stofftransport zu stande kommt. Daher lässt sich von vornherein voraussehen, dass auch zwei mit einer lichtempfindlichen Schicht überzogene Metallplatten in einer leitenden Flüssigkeit alsbald eine Potentialdifferenz zeigen werden, sowie die eine durch Lichtwirkung verändert ist. Die entsprechende Beobachtung ist zuerst von E. Becquerel<sup>1)</sup> gemacht und zur Konstruktion eines Photometers<sup>2)</sup> verwertet worden. Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen mit diesem Apparat sind in mehreren Abhandlungen<sup>3)</sup> niedergelegt worden, aus denen das Wesentliche hier zusammengestellt werden soll.

Der Apparat besteht aus einem gläsernen Troge, welcher mit angesäuertem Wasser gefüllt ist und zwei Platten von reinem Silber enthält, welche mit Jodsilber (eventuell Chlor- und Bromsilber) überzogen sind. Dieselben stehen mit einem empfindlichen Galvanometer in Verbindung<sup>4)</sup>. Lässt man durch einen passenden Schirm Licht auf die eine Platte fallen, so entsteht alsbald ein Strom, dessen Intensität am Galvanometer abgelesen werden kann. Mit Hilfe dieses Apparates konnten alle Beziehungen zwischen der Wellenlänge und der Intensität der chemischen Wirkung, welche sich durch photographische Aufnahme des Spektrums in grossen Zügen ergeben hatten (S. 1026), quantitativ gemessen werden. Insbesondere ergab sich das verschiedene Verhalten der vorgängig belichteten und der unbelichteten Silberhaloide sehr deutlich; während die ersteren zwei Maxima der Wirkung eines im Orange zwischen D und E und eines im Violetten zwischen G und H aufwiesen, zeigten die letzteren nur das Maximum im Violett. Folgende Zahlenreihe gilt für die Intensität der beobachteten Ströme an den bezeichneten Fraunhoferschen Linien

| A    | B    | C    | D       | E    | F    | G       | H    | J    | M    | N    | O    | P     |
|------|------|------|---------|------|------|---------|------|------|------|------|------|-------|
| 0.05 | 0.20 | 0.32 | 0.68    | 0.75 | 0.25 | 0.65    | 0.72 | 0.40 | 0.27 | 0.17 | 0.13 | 0.05. |
|      |      |      | Maximum |      |      | Maximum |      |      |      |      |      |       |

Dasselbe Ergebnis erhielt Becquerel durch die Anwendung farbloser und farbiger Schirme: wo die photographische Wirkung aufgehoben war, verschwand auch die photoelektrische.

Becquerels Versuche sind später von Dewar<sup>5)</sup> und Jegorow<sup>6)</sup> mit einigen Abänderungen wiederholt worden; der letztgenannte Autor hat die elektromotorische Kraft der photochemischen Wirkung gemessen und

<sup>1)</sup> C. r. 9, 561. 1839.

<sup>2)</sup> ib. 13, 198. 1841.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. 9, 257. 1843; ib. (3) 32, 176. 1851.

<sup>4)</sup> Die Einzelheiten finden sich A. ch. ph. (3) 32, 177. 1851.

<sup>5)</sup> Proc. Roy. Soc. 27, 354. 1878.

<sup>6)</sup> Beibl. 1879, 288.

sie bis 0.15 eines Daniellschen Elementes gefunden. Grove hat<sup>1)</sup> später ähnliche Erscheinungen an Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure, Hankel<sup>2)</sup> an Voltaketten aus Zink und Kupfer in Wasser und Salzlösungen beobachtet. Letzterer erwähnt ähnliche Beobachtungen von Pacinotti<sup>3)</sup>.

Ein anderes photochemisches Aktinometer ist von Gouy und Rigolot angegeben<sup>4)</sup> und von letzterem<sup>5)</sup> eingehender studiert worden. Es besteht aus zwei Kupferstreifen, welche poliert und dann so lange erhitzt worden sind, bis die Newtonschen Farben verschwunden sind und einer gleichförmigen rotbraunen Schicht Platz gemacht haben. Die dem Licht auszusetzende Platte wird an der hinteren Seite gefirnisst, die andere wird durch Einhüllung in Pergamentpapier, oder indem man sie unmittelbar hinter die erste Platte bringt, gegen das Licht geschützt.

Als Lösung dient Wasser mit 0.1 Prozent Chlor-, Brom- oder Jodnatrium. Die Figur 69

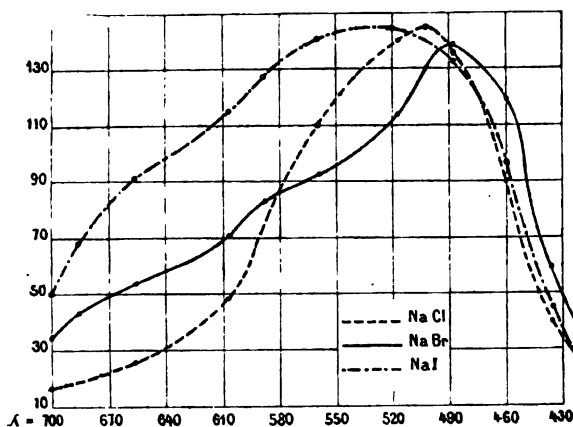


Fig. 69.

zeigt die entsprechenden Empfindlichkeitskurven. Die elektromotorischen Kräfte gehen bis fast auf 0.1 V im Sonnenlicht und sind innerhalb nicht allzu weiter Grenzen der Lichtstärke proportional.

Eine grosse Anzahl von photoelektrischen Versuchen ist endlich von

G. M. Minchin<sup>6)</sup> mitgeteilt worden, welcher Metalle und Flüssigkeiten in der mannigfaltigsten Weise kombiniert hat. Allgemeines lässt sich über die erhaltenen, zum grössten Teil der Deutung noch nicht zugänglichen Ergebnisse nicht sagen.

**8. Theorie der elektrischen Aktinometer.** Das Jodsilber, mit welchem die Platte des Becquerelschen Apparates überzogen ist, wird unter dem Einfluss des Lichtes weniger beständig; es spaltet sich.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (4) 16, 426. 1858.

<sup>2)</sup> Wied. 1, 402. 1877.

<sup>3)</sup> Cimento 18, 373. 1863.

<sup>4)</sup> C. r. 106, 1470. 1888.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (6) 22, 567. 1891.

<sup>6)</sup> Phil. Mag. (5) 31, 207. 1891.

indem Silberionen ihre Ladung verlieren und als metallisches Silber sich an der belichteten Elektrode anlegen, während Jodionen in die Lösung treten, und an der anderen Elektrode eine entsprechende Anzahl von negativen Ionen verschwindet (wenn dort Jodionen vorhanden sind, welche Jodsilber bilden) oder von positiven Ionen entsteht (wenn die verdünnte Schwefelsäure keine Jodionen enthält, wodurch Silber als Ion in Lösung treten muss). Dementsprechend wirkt, wie schon Becquerel betont hat, die belichtete Elektrode als Kathode, die unbelichtete als Anode.

Von F. Griveaux<sup>1)</sup> ist mitgeteilt worden, dass die elektromotorische Kraft, welche sich unter gegebenen Verhältnissen entwickelt, dadurch aufgehoben werden kann, dass man der Flüssigkeit an der belichteten Elektrode freies Jod zusetzt. Die Konzentration des Jods muss um so grösser sein, je grösser die Lichtstärke ist; auch muss die Lösung stetig an der Elektrode vorbeifliessen, weil sie sonst bald durch das Silber der Elektrode jodärmer wird. Er fasst die Erscheinung so auf, als handle es sich um eine gewöhnliche Dissociation in metallisches Silber und freies Jod, welche durch den Gegendruck des freien Jods in der Lösung aufgehoben werden kann. Indessen könnte ein solcher Vorgang nicht elektromotorisch wirksam sein. Man könnte die von Griveaux beschriebenen Erscheinungen gleichfalls erhalten, wenn man, statt ein Oxydationsmittel an die belichtete Platte zu bringen, ein Reduktionsmittel an die unbelichtete brächte, welches einen Potentialunterschied erzeugt, mit dessen Hilfe man die elektromotorische Wirkung des Lichtes gleichfalls aufheben könnte.

**9. Andere photoelektrische Wirkungen.** Von Mai<sup>2)</sup> ist die merkwürdige Thatsache beobachtet und von Siemens genauer untersucht worden, dass krystallinisches, zwischen Metallelektroden befindliches Selen durch Belichtung eine stark vergrösserte Leitfähigkeit erhält, die sehr schnell nach dem Aufhören der Lichtwirkung wieder verschwindet. Über die Theorie dieser Erscheinung ist nicht viel bekannt, doch deuten die bekannten Thatsachen darauf hin, dass es sich um eine Art elektrolytischen Vorganges handelt, bei welchem die aus dem Metall der Elektroden gebildete Selenverbindung die Rolle des Elektrolyts übernimmt<sup>3)</sup>.

Etwas durchsichtiger ist die Erscheinung bei der von Arrhenius<sup>4)</sup> untersuchten Anordnung von Chlorsilber zwischen Silberelektroden. Zwei Silberdrähte werden möglichst eng, aber ohne sich zu berühren, um einen Glasstreifen gewickelt; auf die Platte wird eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gebracht und das Ganze erwärmt. Es bleibt dann

<sup>1)</sup> C. r. 107, 837. 1888.

<sup>2)</sup> Amer. Journ. of Sc. 5, 301. 1873.

<sup>3)</sup> Pogg. 156, 334. 1875.

<sup>4)</sup> Wien. Ak. Ber. 96, 831. 1887.

ein dünner Überzug von Chlorsilber zwischen den Silberelektroden nach, welcher eine geringe Leitfähigkeit zeigt. Wird dieses Präparat in das Licht gebracht, so nimmt die Leitfähigkeit zu, und zwar proportional der Lichtstärke, und in den verschiedenen Gebieten des Spektrums um Beträge, welche der Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers entsprechen, d. h. am stärksten im Blau.

Arrhenius bringt diese Thatsache mit der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Dissociationszustande (S. 655) zusammen, wobei freilich die Darstellung noch nicht von den erst etwas später entwickelten Gesichtspunkten hierüber ausgeht. Vielleicht wird man berechtigt sein, anzunehmen, dass durch Belichtung im Chlorsilber, welches auch im festen Zustande ein Elektrolyt ist, die Zahl der freien Ionen, und somit die Leitfähigkeit zunimmt, indem dieser elektrolytische

Dissociationszustand dem späteren Zerfall der Chlorsilbermolekel in die (unelektrischen) Elemente vorangeht, doch bedarf allerdings diese Auffassung noch der Vertiefung, um als wissenschaftlich gesicherte Theorie gelten zu können.

#### 10. Chlor-Aktinometer.

Auf Grundlage der bereits erwähnten Bemerkung von Budde, dass Chlor sich im Licht viel stärker ausdehnt, als Luft, indem es reichlichere Strahlen absorbiert und sich demgemäss erwärmt, hat A. Richardson<sup>1)</sup> ein Aktinometer konstruiert. Dasselbe bestand anfangs aus zwei Kugeln nach Art des

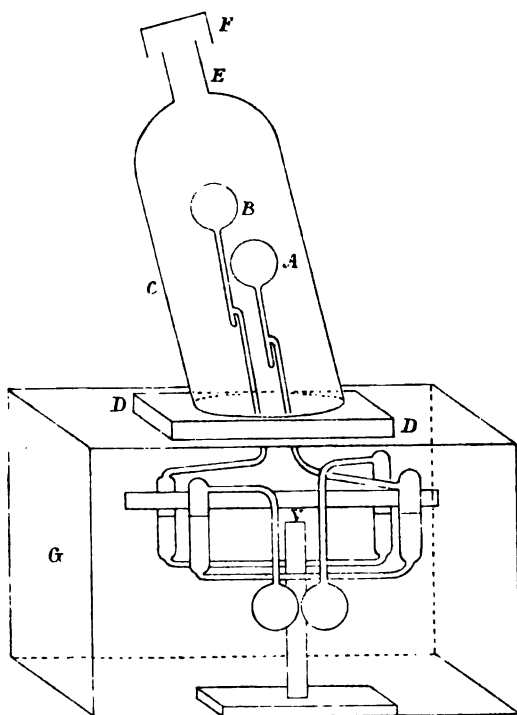


Fig. 70.

Leslieschen Differentialthermometers, von denen die eine mit Chlor, die andere mit Luft gefüllt war, beide Gase waren durch eine Kapillare mit einer Säule Schwefelsäure getrennt. Da aber die allmähliche Diffusion

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 32, 277. 1891.

des Chlors durch die Schwefelsäure nicht vermieden werden kann, wurde später ein Apparat aus zwei solchen Doppelkugeln hergestellt; das eine Paar enthielt beiderseits Chlor, das andere beiderseits Luft; eine Chlor- und eine Luftkugel wurde belichtet, die beiden anderen Kugeln blieben im Schatten. Fig. 70 zeigt die Anordnung; der Unterschied in der Bewegung beider Fäden giebt den zu messenden Ausschlag. Auch kann dadurch, dass das Ganze um eine Axe beweglich aufgehängt ist, ein selbstregistrierender Apparat hergerichtet werden.

---

## **Viertes Kapitel.**

### **Die Gesetze der photochemischen Wirkung.**

1. **Die geometrischen Gesetze der strahlenden Energie.** Für den sichtbaren Anteil der strahlenden Energie ist eine Reihe von Gesetzen unter der Voraussetzung abgeleitet worden, dass dieselbe sich geradlinig durch den Raum bewegt und von spiegelnden Flächen unter einem dem Einfallswinkel gleichen Reflexionswinkel zurückgeworfen wird. Eine andere Gruppe experimentell gefundener Thatsachen, zuerst die Erscheinungen der Brechung, sodann aber die der Interferenz, Polarisisation und doppelten Brechung machten ein Eingehen auf die Natur der Strahlen als einer transversalen Wellenbewegung nötig.

Alle die hierhergehörigen, für das sichtbare Licht gültigen Beziehungen behalten für die chemisch wirksamen Strahlen eine unveränderte Geltung. Dies geht schon daraus mit Sicherheit hervor, dass man jede objektive optische Erscheinung photographieren kann. Es wäre dies nicht möglich, wenn die strahlende Energie, welche chemische Wirkungen erzeugt, durch Reflexion und Brechung in andere Bahnen gelenkt würde, als die leuchtenden Strahlen.

Bei der Konstruktion der für photochemische Zwecke bestimmten Instrumente muss beachtet werden, dass die wirksamsten Strahlen (für die gewöhnlich benutzten Silbersalze) im Violett gelegen sind. Bei der Berechnung der kombinierten Linsen hat man daher nicht die komplementären Farben zur Deckung zu bringen, sondern die hellsten Strahlen mit den chemisch wirksamsten zu vereinigen, da sonst die Ebene, in welcher ein scharfes optisches Bild entsteht, von der, in welcher die aktinischen Strahlen sich vereinigen, verschieden ist, und das Instrument einen „chemischen Fokus“ erhält.

Weniger eingehend bearbeitet, als die geometrischen Gesetze der Lichtbewegung, sind die über die quantitativen Beziehungen der Lichtintensität. Deshalb soll das, was auf diesem Gebiet für die aktinischen Strahlen festgestellt worden ist, in folgendem eine ausführliche Besprechung finden.

2. Der photochemische Effekt. Die den Versuchen von Senebier zu Grunde liegende Annahme, dass zur Erzeugung einer bestimmten Lichtwirkung die Dauer der Belichtung im umgekehrten Verhältnis ihrer Intensität zunehmen müsse, ist später von Malaguti<sup>1)</sup> ausdrücklich formuliert, aber nicht experimentell bewiesen worden. Den Beweis, dass Lichtstärke und Wirkung proportional sind, hat zuerst Draper<sup>2)</sup> mittels seines Tithonometers (S. 1029) geführt, indem er von einer weissen Fläche mittels einer Linse ein Bild auf den Apparat fallen liess. Wurde von der Linse ein Sektor von bekanntem Winkel zugedeckt, so nahm die Lichtstärke des Bildes im entsprechenden, genau bekannten Verhältnis ab. In gleichem Verhältnis änderte sich der Ausschlag im Apparat.

| Lichtmenge | I     |      | II    |       |
|------------|-------|------|-------|-------|
|            | beob. | ber. | ber.  | ber.  |
| 1          | 2.18  | 2.22 | 2.69  | 2.75  |
| 2          | 4.27  | 4.45 | 5.75  | 5.50  |
| 3          | 6.70  | 6.67 | 8.25  | 8.25  |
| 4          | 8.90  | 8.90 | 11.00 | 11.00 |

Mit weniger einfachen Mitteln hat Hankel<sup>3)</sup> dieselbe Aufgabe gelöst, indem er polarisiertes Licht durch ein Nicolsches Prisma gehen und dann auf lichtempfindliches Papier wirken liess. Da die Intensität des Lichtes in diesem Falle dem Quadrat des Cosinus des Winkels zwischen dem Hauptschnitt des Nicols und der Polarisationssebene des Strahls proportional ist, so konnte Hankel die Versuche so führen, dass Licht von verschiedener Intensität so lange wirkte, bis gleiche Schwärzung eintrat; die erforderlichen Zeiten waren nahe umgekehrt proportional dem Verhältnis der Intensitäten.

In viel weiterem Umfange bestätigten später<sup>4)</sup> Bunsen und Roscoe mittels ihres Pendelapparates den Satz. Sie liessen direktes Sonnenlicht gleichzeitig durch mehrere runde Löcher von genau gemessenem Durchmesser fallen und fingen die entstehenden Sonnenbilder in einer Entfernung auf, dass der Sehwinkel der Öffnungen kleiner war, als der der Sonne. Die Intensität dieser Bilder ist proportional dem Flächeninhalt der Löcher; nennt man sie  $J_1, J_2, \dots$  und  $t_1, t_2, \dots$  die Zeiten,

<sup>1)</sup> A. ch. ph. 72, 5. 1839.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (3) 23, 406. 1843.

<sup>3)</sup> Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 9, 55. 1862.

<sup>4)</sup> Pogg. 117, 536. 1862.



während welcher die Belichtung erfolgte, so messen die Produkte  $J_1 t_1$ ,  $J_2 t_2$  ... die aktinische Wirkung, welche ich den photochemischen Effekt nennen will. Andererseits wurde im Pendelapparat auf einem Streifen desselben Papiers eine Schwärzung von abnehmender Stärke erzeugt; für jeden Punkt war die Belichtungsdauer  $T$  genau bekannt. Da die Intensität konstant war, so ist der photochemische Effekt der Belichtungszeit proportional. Nun wurden im Vergleichsapparat diejenigen Stellen bestimmt, deren Schwärze der durch die Sonnenbilder erzeugten gleich war; die zugehörigen Zeiten  $T_1, T_2, \dots$  mussten sich verhalten wie die photochemischen Effekte  $J_1 t_1, J_2 t_2, \dots$  der Sonnenbilder, oder es war

$$T = tJ \times \text{konstant.}$$

Die folgende Tabelle zeigt, wie weit diese Gleichung mit der Erfahrung stimmt.

| J     | t               | T beob. | T ber. |
|-------|-----------------|---------|--------|
| 1.00  | 20 <sup>s</sup> | 2.55    | 2.47   |
| 1.69  | 20              | 4.06    | 4.17   |
| 2.78  | 20              | 7.01    | 6.86   |
| 4.00  | 20              | 9.92    | 9.87   |
| 5.44  | 20              | 13.46   | 13.43  |
| 7.47  | 20              | 18.26   | 18.44  |
| 1.00  | 150             | 4.53    | 4.75   |
| 1.71  | 150             | 8.71    | 8.15   |
| 36.81 | 10              | 11.62   | 11.66  |
| 45.04 | 10              | 14.08   | 14.28  |

Die Konstante in der obigen Gleichung beträgt 0.12339. Da die Intensität zwischen 1 und 45 sich ändert, ohne dass wesentliche Abweichungen auftreten, so ist innerhalb weiter Grenzen bewiesen, dass der photochemische Effekt gleich dem Produkt aus Zeit und Intensität ist.

Ferner wurden Streifen des gleichen Papiers  $n_1, n_2, n_3, \dots$  mal im Pendelapparat insoliert und dann wurden an je zweien die Punkte gleicher Schwärzung aufgesucht. Sind  $t_1, t_2, \dots$  die einer einmaligen Schwingung entsprechenden Zeiten, so müssen für die Punkte gleicher Schwärzung  $n_1 t_1 = n_2 t_2 = n_3 t_3 \dots$  sein. Es wurde beobachtet

| n  | t     | nt           | Fehler   |
|----|-------|--------------|----------|
| 4  | 1.028 | 4.112        | — 0.029  |
| 4  | 1.036 | 4.144        | + 0.003  |
| 4  | 1.036 | 4.144        | + 0.003  |
| 8  | 0.513 | 4.104        | — 0.037  |
| 8  | 0.501 | 4.008        | — 0.133  |
| 12 | 0.354 | 4.248        | + 0.107  |
| 12 | 0.352 | 4.224        | + 0.083. |
|    |       | <u>4.141</u> |          |

Eine grosse Zahl weiterer Messungen gab ähnliche Resultate.

Endlich geben die Autoren an, dass sie gleiche Schwärzungen beobachteten, als sie eine schwarze Scheibe mit einem Sektorenausschnitt gleich lange, aber mit sehr verschiedener Geschwindigkeit (30 bis 360 mal in der Minute) über lichtempfindlichem Papier rotieren liessen.

3. Das **Entfernungsgesetz**. Wenn strahlende Energie von einem Punkte aus sich ungehindert nach allen Seiten ausbreitet, so wird die Grenzfläche desselben von einer Kugel gebildet, deren Radius proportional der Geschwindigkeit der Wellenbewegung sowie der seit dem ersten Impulse vergangenen Zeit ist. Nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie ist, vorausgesetzt, dass inzwischen kein Energieverbrauch stattgefunden hat, der Gesamtwert der über die Kugelfläche verteilten Strahlenenergie unverändert gleich gross; der auf der Flächeneinheit enthaltene Anteil aber umgekehrt proportional der gesamten Kugelfläche, also umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes zwischen dem strahlenden Punkte und der auffangenden Fläche. Für die Intensität des sichtbaren Lichtes reicht die Erkenntnis dieses Gesetzes in das Altertum zurück, für die thermischen Wirkungen der strahlenden Energie hat Melloni den Beweis geliefert. Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> zeigten, dass ein gleiches Gesetz auch für die chemischen Wirkungen Geltung hat.

Das Knallgasphotometer (S. 1030) wurde in den Entfernungen  $r$  (in Centimetern) von einer konstant brennenden Flamme aufgestellt und gab die Skalenablesungen  $w$ ; unter  $w$  (ber.) stehen die nach dem Gesetz des umgekehrten Quadrats der Entfernung berechneten Werte

| $r$   | $w$   | $w$ (ber.) | Diff.   |
|-------|-------|------------|---------|
| 39.00 | 8.98  | 4.11       | — 0.18  |
| 33.10 | 5.56  | 5.70       | — 0.04  |
| 24.95 | 10.33 | 10.05      | + 0.28  |
| 39.00 | 4.43  | 4.32       | + 0.21  |
| 33.15 | 6.07  | 6.00       | + 0.07  |
| 21.50 | 14.07 | 14.24      | — 0.17. |

Die Abweichungen sind unregelmässig verteilt und rühren von Beobachtungsfehlern her.

Dasselbe Gesetz ist, wenn auch nur annähernd, für die Kohlensäurezerlegung durch grüne Pflanzen von Wolkow<sup>2)</sup> und van Tieghem<sup>3)</sup> gültig befunden worden.

<sup>1)</sup> Pogg. 100, 81. 1857.

<sup>2)</sup> Jahrb. f. wiss. Bot. 5, 1. 1866.

<sup>3)</sup> C. r. 69, 482. 1869.

4. **Das Reflexionsgesetz.** Für die Intensität  $J_r$  des reflektierten Lichtes giebt Fresnel folgenden Ausdruck, in welchem  $i$  den Einfallswinkel,  $r$  den Brechungswinkel bedeutet, und  $J_0$  die ursprüngliche Intensität ist:

$$J_r = \frac{1}{2} J_0 \left( \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)} + \frac{\tan^2(i - r)}{\tan^2(i + r)} \right).$$

Setzt man voraus, dass kein Lichtverlust durch Absorption stattfindet, so ist das durchgehende Licht  $J_d = J_0 - J_r$ . Für mehrmalige Reflexion sind die Formeln wiederholt anzuwenden.

Die Gültigkeit der Fresnelschen Formel wurde von Hankel<sup>1)</sup> für die aktinischen Strahlen erwiesen, indem er ein paralleles Lichtbündel zunächst durch eine Spiegelglasplatte von den in Glas absorbierbaren Strahlen befreite und dann durch eine zweite Platte unter verschiedenen Winkeln treten liess. Das durchgegangene Licht wirkte auf lichtempfindliches Papier, und auf die Intensität wurde aus der Zeit geschlossen, welche zur Erzielung einer bestimmten Färbung erforderlich war.

Es ergab sich folgende Tabelle:

| Einfallswinkel $i$ | Durchgelassene Strahlen |            |
|--------------------|-------------------------|------------|
|                    | berechnet               | beobachtet |
| 0°                 | 91                      | 81         |
| 50°                | 76.5                    | 73.5       |
| 60°                | 70.7                    | 71         |
| 70°                | 58.1                    | 58         |
| 75°                | 46.9                    | 46         |
| 80°                | 31.4                    | 33.        |

Der praktisch wichtigste Fall ist der der senkrechten Incidenz, wobei  $i = r = 0$  wird. Die Formel von Fresnel wird bei unmittelbarer Einführung dieser Werte unbestimmt; eliminiert man indessen mit Hilfe der Beziehung  $\frac{\sin i}{\sin r} = n$  einen der Winkel durch den Brechungskoeffizienten  $n$ , so giebt die Formel für die Intensität des senkrecht reflektierten Lichtes  $J_q$

$$J_q = J_0 \left( \frac{1 - n}{1 + n} \right)^2.$$

Das Verhältnis  $\frac{J_q}{J_0} = \rho$  nennt Bunsen den Reflexionskoeffizienten; derselbe lässt sich aus dem Brechungskoeffizienten durch die Beziehung  $\rho = \left( \frac{1 - n}{1 + n} \right)^2$  vorausberechnen. Nach einer einmaligen Reflexion ist das übrigbleibende Licht, welches in das zweite Mittel tritt,  $J_0 - J_q = J_0(1 - \rho)$ . Geht es alsdann wieder senkrecht in das erste Mittel über, so

<sup>1)</sup> Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 9, 35. 1862.

bleibt derselbe Reflexionskoeffizient  $\rho$  gültig, denn der neue Brechungskoeffizient für den zweiten Übergang ist  $\frac{1}{n}$ , und daher ist

$$\rho' = \left( \frac{1 - \frac{1}{n}}{1 + \frac{1}{n}} \right)^2 = \left( \frac{1 - n}{1 + n} \right)^2 = \rho.$$

Berücksichtigt man nur das einmal reflektierte Licht, so geht durch eine planparallele Platte somit die Lichtmenge  $J' = J_0(1 - \rho)^2$  und durch zwei  $J'' = J_0(1 - \rho)^4$  hindurch. In Wirklichkeit ist die Lichtmenge etwas grösser, weil das Licht zwischen beiden Flächen wiederholte Reflexionen erleidet.

Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> haben diese Bezeichnung mehrfach geprüft. Für planparallele Platten von Spiegelglas ergab sich

|        |        |        |        |        |        |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| J      | 9.58   | 8.88   | 9.91   | 10.36  | 11.87  | 11.91   |
| J'     | 8.62   | 7.99   | 8.97   | 9.25   | 10.85  | 10.66   |
| $\rho$ | 0.0514 | 0.0514 | 0.0487 | 0.0552 | 0.0439 | 0.0540. |

Der Mittelwert des Reflexionskoeffizienten ist 0.0509; er ist nach der Formel  $\frac{J'}{J_0} = (1 - \rho)^2$  berechnet. Da ferner  $\rho = \left( \frac{1 - n}{1 + n} \right)^2$ , also  $n = \frac{1 + \sqrt{\rho}}{1 - \sqrt{\rho}}$ , so ergibt sich für die in Betracht kommenden Strahlen  $n = 1.583$ . Der Brechungskoeffizient des Kronglases ist für die den chemisch wirksamen Stoffen zunächst liegenden Strahlen zwischen 1.547 und 1.580 gefunden worden; es zeigt sich also eine genügende Übereinstimmung.

Für zwei parallele Platten ist die Intensität des durchgehenden Lichtes wegen der vier Reflexionen  $J'' = J_0(1 - \rho)^4$  in erster Annäherung, woraus  $J'' : J_0 = 0.811$  folgt. Eine genauere Rechnung, in welcher auf die wiederholten Reflexionen Rücksicht genommen ist, giebt den Ausdruck für  $m$  Platten

$$J^{(m)} = J_0 \frac{1 - \rho}{1 + (2m - 1)\rho},$$

woraus für zwei Kronglasplatten  $J'' : J = 0.823$  folgt. Direkte Versuche mit zwei Spiegelglasplatten ergaben:

|            |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $J_0$      | 16.80 | 17.47 | 17.42 | 18.40 | 11.38 | 18.57 |
| $J''$      | 23.41 | 13.67 | 13.69 | 14.49 | 9.56  | 15.04 |
| Verhältnis | 0.798 | 0.783 | 0.784 | 0.788 | 0.840 | 0.810 |

Der Mittelwert ist 0.800. Dass der Wert etwas kleiner, als

<sup>1)</sup> Pogg. 101, 241. 1857.

berechnet, ausfällt, erklärt sich wohl aus geringen Trübungen oder Politurfehlern.

Von ähnlichen Versuchen seien noch die Messungen über die Lichtschwächung durch eine Wasserschicht zwischen zwei Glasplatten erwähnt. Es ergibt sich für die durchgehende Lichtmenge  $J_w'' = J_0 (1 - \rho)^2 (1 - \rho')^2$ , wo  $\rho$  der Reflexionskoeffizient für Luft und Glas,  $\rho'$  der für Glas und Wasser ist. Oben war  $\rho = 0.0509$  berechnet worden; da der relative Brechungskoeffizient für Kronglas und Wasser 1.172 beträgt, so ist  $\rho' = 0.00626$  und das Verhältnis  $J_w'' : J_0 = 0.889$ . Durch unmittelbare Messung wurde gefunden

|            |       |       |       |        |
|------------|-------|-------|-------|--------|
| $J_0$      | 16.08 | 16.08 | 16.08 | 10.23  |
| $J_w''$    | 13.76 | 13.99 | 13.57 | 8.99   |
| Verhältnis | 0.885 | 0.869 | 0.844 | 0.879. |

Das Mittel ist 0.862; es ist ebenfalls etwas kleiner, als die Rechnung erfordert. Dass keine merkliche Absorption stattfand, war durch Anwendung verschieden dicker Wassersäulen bewiesen worden.

5. Die ~~E~~xtinktion. Wird in den Gang eines Strahlenbündels eine Platte gestellt, deren Stoff einen Teil des Lichtes am Durchgange verhindert, so gilt der photometrische Satz, dass die durchgehende Lichtmenge  $J$  proportional der auffallenden  $J_0$ , unabhängig von der Intensität selbst, ist. Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> bewiesen diesen Satz auch für aktinische Strahlen, indem sie das von einer konstanten Flamme ausgehende Licht abwechselnd unmittelbar, sowie nach dem Durchsetzen eines mit Chlor gefüllten, durch parallele Spiegelglaswände geschlossenen Cylinders auf das Aktinometer wirken liessen.

| $J_0$ | $J$  | Verhältnis $J : J_0$ |
|-------|------|----------------------|
| 13.52 | 3.63 | 0.267                |
| 13.20 | 3.68 | 0.275                |
| 12.85 | 3.79 | 0.295                |
| 13.51 | 3.79 | 0.281                |
| 7.21  | 2.11 | 0.293                |
| 8.34  | 2.44 | 0.293                |
| 12.39 | 3.69 | 0.298                |
| 12.84 | 3.69 | 0.287                |
|       |      | 0.286                |

Da bei diesen Versuchen neben der Absorption des Lichtes im Chlor noch vier Reflexionen an den einschliessenden Spiegelflächen stattgefunden haben, so gilt das Proportionalitätsgesetz nicht nur für Lichtverluste durch Absorption, sondern auch für solche durch Reflexion.

Der Lichtverlust beim Eindringen in ein absorbierendes Mittel nimmt mit der Weglänge zu. Nennt man diejenige Weglänge, nach deren Zurücklegung das Licht auf  $\frac{1}{10}$  geschwächt ist,  $\frac{1}{\alpha}$ , so gilt für das Verhältnis des auffallenden Lichtes  $J_0$  zum durchgehenden  $J$  die Beziehung

$$J = J_0 \cdot 10^{-h\alpha} \text{ und } \alpha = \frac{1}{h} \log \left( \frac{J_0}{J} \right),$$

wo  $h$  eine beliebige Weglänge ist. Setzt man  $h = 1$ , so kommt  $J_1 = J_0 \cdot 10^{-\alpha}$  und  $\alpha = \log \frac{J_0}{J_1}$ . Bunsen und Roscoe nennen  $\alpha$  den Extinktionskoeffizienten; er ist der Logarithmus des Verhältnisses der Lichtintensitäten bei einer Schichtendicke, die der Einheit gleich ist.

Die Formel ergibt sich auf Grund des Satzes, dass die durchgehende Lichtmenge  $J$  proportional der eintretenden  $J_0$  ist. Für eine unbegrenzt dünne Schicht  $dh$  haben wir dann  $\frac{dJ}{dh} = -aJ$ , wo  $a$  eine Konstante bedeutet. Daraus folgt durch Integration und mit Rücksicht darauf, dass für  $h = 0$  die Intensität  $J = J_0$  ist,  $\ln \frac{J}{J_0} = -ah$  oder  $J = J_0 \cdot e^{-ah}$ ;  $\ln$  bedeutet den natürlichen Logarithmus und  $e$  die Basis desselben. Beim Übergang auf dekadische Logarithmen hat man nur die Konstante  $a$  mit  $\log e$  zu multiplizieren, und setzt man  $a \log e = \alpha$ , so folgt die obige Formel.

Um sich zu überzeugen, dass die Extinktion proportional der Dichtigkeit der absorbierenden Substanz sei, färbten Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> Wasser mit verschiedenen Mengen roter Tinte, die mit  $e$  bezeichnet werden sollen. Die Dicke der durchstrahlten Schicht heiße  $h$  und die von der Längeneinheit verschluckte<sup>2)</sup> Lichtmenge  $l$ . Es wurde gefunden

|               |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|
| $J_0$         | 7.41   | 8.13   | 8.22   |
| $J$           | 4.28   | 4.73   | 4.87   |
| $J_0$         | 0.578  | 0.582  | 0.592  |
| $h$           | 1.18   | 2.74   | 8.38   |
| $e$           | 1.000  | 0.4306 | 0.1408 |
| $l$           | 0.4895 | 0.2123 | 0.0707 |
| $\frac{e}{l}$ | 2.04   | 2.03   | 2.00.  |

Die Reihe für  $l$  ergibt sich durch Division des Verhältnisses  $\frac{J}{J_0}$  mit der Dicke  $h$ ; wie man aus der letzten Reihe sieht, ist die von der

<sup>1)</sup> Pogg. 101, 248. 1857.

<sup>2)</sup> Im Original steht fälschlich „durchgelassen“.

Längeneinheit absorbierte Menge proportional der Dichtigkeit des absorbierenden Stoffes, indem das Verhältnis beider sich nahezu konstant erweist.

Ferner haben die beiden Autoren die Extinktion im Chlorgase untersucht. Aus den folgenden Elementen, wo  $h$  die Dicke der Schicht in Centimetern,  $P$  den Barometerstand und  $t$  die Temperatur bedeutet

|       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| $J_0$ | 13.51 | 10.86 | 11.12 | 11.40 |
| $J$   | 3.79  | 3.25  | 3.23  | 6.39  |
| $h$   | 8.38  | 8.38  | 8.38  | 2.74  |
| $P$   | 74.37 | 75.28 | 75.28 | 75.28 |
| $t$   | 16°0  | 14°3  | 14°3  | 14°3  |

lässt sich der Extinktionskoeffizient wie folgt berechnen. Es ist

$$J = 0.811 J_0 \cdot 10^{-\alpha h}$$

woraus

$$\alpha = \frac{1}{h} \cdot \log \left( 0.811 \frac{J_0}{J} \right) = \frac{1}{h} \log \left\{ 0.811 + \log J_0 - \log J \right\}.$$

Der Faktor 0.811 bezieht sich auf den Lichtverlust durch Reflexion an den Glasplatten der Chlorcylinder. Die Grösse  $h$  kann nicht unmittelbar eingeführt, sondern muss auf 76 cm Druck und 0° Temperatur durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{P}{76(1 + \alpha t)}$  reduziert werden. Als dann ergibt sich für  $\frac{1}{\alpha}$ , die Chlorschicht, durch welche das Licht auf  $\frac{1}{10}$  reduziert wird, 16.8, 18.2, 17.7, 16.0, im Mittel 17.17 cm; der Extinktionskoeffizient wird  $\alpha = 0.0582$ .

Dasselbe Ergebnis lässt sich erhalten, wenn man die Schicht nicht durch Verlängerung und Verkürzung, sondern durch Zumischung eines chemische Strahlen nicht absorbierenden oder diachemanen Gases verändert. Indem aus einem mit Chlor gefüllten Cylinder von bekanntem Rauminhalt folgeweise einzelne Anteile Chlor durch Luft verdrängt und zum Behufe der Messung in Jodkaliumlösung aufgefangen und titriert wurden, ergaben sich die reduzierten Dicken der Chlorschicht  $h$ , die in der nachstehenden Tabelle verzeichnet sind:

|                    |      |       |       |       |       |       |
|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $J_0$              | 8.45 | 10.93 | 11.13 | 11.10 | 11.39 | 10.65 |
| $J$                | 2.53 | 3.35  | 4.39  | 4.15  | 5.16  | 5.51  |
| $h$                | 7.76 | 7.76  | 5.61  | 4.36  | 4.36  | 3.22  |
| $\frac{1}{\alpha}$ | 17.9 | 18.4  | 17.9  | 16.7  | 17.2  | 16.5  |

Das Mittel von  $\frac{1}{\alpha}$  ist 17.43 cm, woraus sich  $\alpha = 0.0574$  ziemlich übereinstimmend mit dem oben gefundenen Werte 0.0582 ergibt; als

Mittel nehmen die Autoren 0.0577 an; oder eine Chlorschicht, welche bei 76 cm Druck und 0° eine Dicke von 17.33 cm hat, reduziert die Intensität der auffallenden chemischen Strahlen auf ein Zehntel ihres Wertes.

Die vorstehenden Entwicklungen gelten streng nur für homogenes Licht. Das gemischte Licht einer Leuchtgasflamme, mit welchem die mitgeteilten Untersuchungen ausgeführt wurden, enthält eine ganze Reihe von verschiedenen Wellenlängen, welche alle chemische Wirkung ausüben. Die Gleichung geht dadurch über in

$$\Sigma J = J_0' 10^{-\alpha' h} + J_0'' 10^{-\alpha'' h} + J_0''' 10^{-\alpha''' h} + \dots = \Sigma (J_0 10^{-\alpha h}),$$

wo  $J_0$  und  $\alpha$  von der Wellenlänge abhängt. Die Untersuchungen sind aber so geführt, als hätte die Gleichung die Form

$$\Sigma J = \Sigma (J_0) \times 10^{-(\alpha) h},$$

wo  $(\alpha)$  den Mittelwert sämtlicher Extinktionskoeffizienten darstellt. Offenbar sind beide Gleichungen keineswegs gleichbedeutend; Bunsen und Roscoe führen einen Teil der vorhandenen Unterschiede darauf zurück.

Dass in der That sehr grosse Verschiedenheiten der Extinktion je nach der Natur des Lichtes stattfanden, zeigen folgende Zahlenreihen, von denen die eine für das Licht gilt, welches am Vormittage zwischen 8 und 12 Uhr vom Zenith eines wolkenlosen Himmels aufgefangen wurde, während die zweite mit demselben Licht am Nachmittage zwischen 3 und 3½ Uhr ausführbar ist.

|                    | Vormittags |       |       |      |       |
|--------------------|------------|-------|-------|------|-------|
| $J_0$              | 15.28      | 12.12 | 10.84 | 9.63 | 10.61 |
| $J$                | 2.96       | 2.62  | 2.54  | 2.51 | 2.20  |
| $h$                | 3.24       | 2.70  | 2.70  | 2.70 | 2.70  |
| $\frac{1}{\alpha}$ | 4.74       | 4.28  | 4.55  | 4.97 | 4.25  |

Bei allen Versuchen betrug der Barometerstand 75.67 und die Temperatur 26°3. Der Mittelwert ist  $\frac{1}{\alpha} = 4.56$ , und der Extinktionskoeffizient wird 0.229, viermal so gross, wie der für Gaslicht.

#### Nachmittags

$J_0 = 4.81$  und  $6.86$ ;  $J = 1.01$  und  $1.60$ ,  $h = 1.18$ ,  $P = 75.97$ ,  
 $t = 17^\circ 5$ ,  $\frac{1}{\alpha} = 1.89$  und  $2.05$ , Mittel  $1.97$ ,  $\alpha = 0.5076$ .

Der Extinktionskoeffizient für Nachmittagslicht ist mehr als doppelt so gross, wie der für Morgenlicht.



„Man sieht daher, dass die chemischen Strahlen, welche zu verschiedenen Jahreszeiten und Tagesstunden aus der Atmosphäre reflektiert werden, nicht bloss quantitative, sondern zugleich auch qualitative Verschiedenheiten zeigen, die den Farbenunterschieden der sichtbaren Strahlen entsprechen. Wir würden daher, wenn die Natur unserem Auge die Fähigkeit verliehen hätte, die Wellenlängen der sogenannten unsichtbaren Strahlen wie bei den sichtbaren durch Farbeindrücke zu unterscheiden, die Morgenröte während der Dauer des Tages durch allmähliche Farbenübergänge in die Abendröte sich verlieren sehen.“

6. Die chemische Extinktion. Die Erzeugung des Zustandes im Chlorknallgase, durch welchen es in Chlorwasserstoff übergehen kann, erfordert unzweifelhaft eine gewisse Arbeit, welche das Licht leisten muss. Über ihre Grösse ist aber von vornherein nichts bekannt, und es ist eine Frage von Bedeutung, ob sie gegenüber der optischen Extinktion, deren Wirkung als Erwärmung des Gases auftritt, einen messbaren Wert besitzt. Um die chemische Extinktion zu messen, konstruierten Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> den nachstehend wiedergegebenen Apparat Fig. 71. Statt des sonst verwendeten Belichtungsgefässes von möglichst geringer Tiefe wurde ein langes, cylinderförmiges angeordnet.

Bei i tritt das Licht ein und durchdringt das Chlorknallgas bis zu dem halbkreisförmigen Schirm d von schwarzem Glase, welcher an einem Stiel ds befestigt ist und durch eine Art Stopfbüchse bei s in beliebiger Entfernung festgestellt werden kann. Das cylindrische Rohr ist zur Hälfte mit Wasser gefüllt; durch h gelangt das Chlorknallgas hinein, und bei e tritt es durch den Schliff in das Skalen-

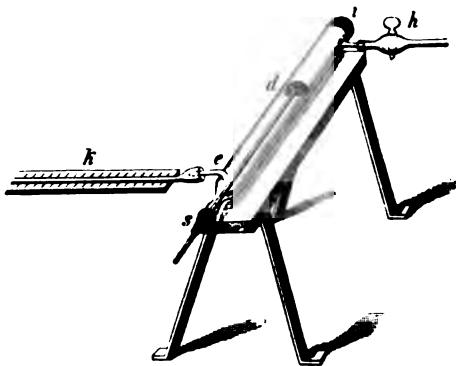


Fig. 71.

rohr k, das am Ende das Wassergefäss (vgl. Fig. 71) trägt, welches die Skalenablesung ermöglicht. Während der Füllung wird das Ende e höher gestellt, so dass sich das Wasser bei i sammelt, nach derselben muss der Cylinder sorgfältig in eine genau wagerechte Lage gebracht werden.

Macht man nun mit der gleichen Lichtquelle zwei Versuche, bei

<sup>1)</sup> Pogg. 101, 254. 1857.

welchen die Tiefe  $h$  der durchstrahlten Schicht die Werte  $h_1$  und  $h_2$  hat, so stehen die entsprechenden Bewegungen des Index auf der Skala  $W_1$  und  $W_2$  in der folgenden Beziehung. Sei  $\alpha$  wie früher der optische und  $\alpha'$  der chemische Extinktionskoeffizient, so gilt für die Intensität  $J$  nach Durchheilung der Strecke  $h$  die der früheren entsprechende Gleichung

$$J = J_0 10^{-(\alpha + \alpha') h}.$$

Der Lichtverlust auf dieser Strecke ist  $J_0 - J$  oder  $J_0(1 - 10^{-(\alpha + \alpha') h})$ , und von demselben ist ein proportionaler Anteil der chemischen Wirkung  $W$  zuzuschreiben; ist  $M$  der entsprechende Faktor, so gilt

$$W_1 = MJ_0(1 - 10^{-(\alpha + \alpha') h_1})$$

$$W_2 = MJ_0(1 - 10^{-(\alpha + \alpha') h_2})$$

und durch Division

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1 - \frac{1}{\text{num. log}(\alpha + \alpha') h_1}}{1 - \frac{1}{\text{num. log}(\alpha + \alpha') h_2}},$$

woraus man  $(\alpha + \alpha')$  durch Näherungsrechnung finden kann.

Nun wurde beobachtet

| $W_1$ | $W_2$ | $h_1$ | $h_2$ | $\frac{1}{\alpha + \alpha'}$ |
|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| 20.97 | 4.46  | 19.45 | 2.15  | 25.6                         |
| 19.38 | 11.17 | 19.38 | 6.55  | 21.6                         |
| 16.26 | 10.26 | 11.46 | 6.09  | 31.5                         |
| 12.34 | 6.73  | 15.30 | 5.86  | 26.6                         |

Das Mittel ist 26.2 cm; in dieser Tiefe ist das Licht auf  $\frac{1}{10}$  seiner anfänglichen Intensität geschwächt. Die Zahl gilt für Chlorknallgas von 0° und 76 cm Druck, welches die Hälfte seines Volums Wasserstoff enthält. Nach der oben bestimmten Extinktion des reinen Chlors, welche 17.3 cm ergeben hatte, würde die Strecke  $2 \times 17.3 = 34.6$  cm, also viel mehr betragen. Der optische Extinktionskoeffizient  $\alpha$  des Chlorknallgases ist  $\frac{1}{2} 0.0577 = 0.0289$ ; aus der oben gefundenen Zahl 26.2 ergibt sich die Summe des optischen und chemischen Koeffizienten  $\alpha + \alpha' = 0.0427$ . Es folgt daher für den chemischen Extinktionskoeffizienten der Wert 0.0137.

Von den Strahlen einer Leuchtgasflamme, welche im Chlorknallgase absorbiert werden, dienen etwa zwei Drittel zur Erwärmung des Gases und ein Drittel zur Leistung der

Arbeit, durch welche die beiden Gase in den Stand gesetzt werden, sich chemisch zu verbinden.

Ebenso wie der optische Extinktionskoeffizient des Chlors von der Natur des Lichtes in hohem Masse abhängig ist, ist es auch das Verhältnis des optischen zum chemischen Koeffizienten. Das vom Zenith eines wolkenlosen Himmels am Vormittage reflektierte Licht gab den optischen Koeffizienten 0.229 für reines Chlor; also 0.114 für Chlorknallgas, während die Summe beider Koeffizienten in vier den oben beschriebenen analogen Versuchen 0.136 gefunden wurde. Der chemische Koeffizient ist daher 0.022; nur ein Sechstel des absorbierten Lichtes leistet chemische Arbeit.

Es ist zu beachten, dass auch die vorstehenden Entwicklungen nur für homogenes Licht genaue Geltung haben. Das Vorhandensein verschiedener Strahlen mit verschiedenen Koeffizienten macht die Bedeutung der mitgeteilten Messungen in quantitativer Beziehung einigermassen problematisch.

Gegen die von Bunsen und Roscoe eingeführte Unterscheidung der chemischen und optischen Extinktion hat E. Pringsheim<sup>1)</sup> eingewendet, es sei nicht bewiesen, dass derselbe Anteil der Strahlung, welcher in reinem Chlor zur Erwärmung diene, auch im Chlorknallgase dieselbe Wirkung äussere, sondern es sei möglich, dass, wenn Gelegenheit zu chemischer Wirkung da ist, ein viel grösserer Anteil der absorbierten Strahlung zu der der Bildung der Salzsäure vorhergehenden Zustandsänderung des Chlors verwendet werde.

#### 7. Beziehungen zwischen optischer und chemischer Extinktion.

Der Satz, dass die Lichtstrahlen absorbiert werden, welche chemische Wirkungen hervorbringen, und dass umgekehrt nur solche Strahlen chemisch wirken können, welche absorbiert werden, ist zuerst von Draper<sup>2)</sup> ausdrücklich ausgesprochen worden. Draper suchte seinen Satz zu beweisen, indem er angab, dass das von einer jodierten Daguerrottypplatte reflektierte Licht bei der photographischen Aufnahme derselben sich unwirksam zeige, ein Versuch, dessen Gelingen von Ascherson<sup>3)</sup> in Abrede gestellt wurde. Am citronensauren Eisenoxyd wies er<sup>4)</sup> indessen zweifellos nach, dass das Licht, welches eine Schicht der Salzlösung (unter chemischer Wirkung) durchsetzt hatte, keine Zersetzung mehr hervorbringen konnte.

<sup>1)</sup> Wied. 32, 384. 1887.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (3) 19, 195. 1841.

<sup>3)</sup> Pogg. 45, 467. 1842.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (3) 26, 470. 1845.

Nach den oben mitgeteilten Versuchen und Rechnungen von Bunsen und Roscoe lässt sich der Satz so kurzweg nicht aussprechen, dass Licht, welches chemisch gewirkt hat, keiner weiteren Wirkung gleicher Art mehr fähig sei. Es ist das wesentlich eine Funktion der Schichtdicke und des Extinktionskoeffizienten. Ist einer dieser Faktoren klein, so kann nach erfolgter Wirkung noch ein sehr erheblicher Teil des wirk-samen Strahles heraustreten und von neuem chemische Vorgänge der-selben Art, wenn auch mit verminderter Intensität, hervorrufen.

Eine prinzipielle Notwendigkeit, dass das ganze Gebiet der op-tischen Absorption auch das der chemischen Wirkung sei, liegt nicht vor. Denn es giebt zahllose Stoffe, welche energische optische Absorp-tion einzelner Strahlen ohne irgend merkbare chemische Wirkung zeigen, wie z. B. die farbigen Gläser. Bei ihnen wird die ganze aufgefangene Energie in Wärme übergeführt, und nur in einzelnen Fällen wird ein kleiner Teil als Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlicht zerstreut. Indessen sucht Schultz-Sellak<sup>1)</sup> wahrscheinlich zu machen, dass bei lichtem-pfindlichen Stoffen beide Gebiete doch zusammenfallen, wenn auch das Verhältnis der optischen zur chemischen Extinktion innerhalb des gemeinsamen Gebietes sehr veränderlich ist. Er stellte dünne durch-sichtige Platten von Chlor-, Brom- und Jodsilber her und bestimmte mittels eines Spektralapparats Umfang und Stärke der optischen Licht-schwächung. Andererseits photographierte er das Spektrum mit nassen Chlor-, Brom- und Jodsilberkollodiumplatten und fand in allen Fällen überall dort chemische Wirkung, wo optische Absorption auftrat. Die Intensität beider Erscheinungen hing indessen von den Wellenlängen in sehr verschiedener Weise ab.

Besonders bemerkenswert ist im Zusammenhange mit der photo-graphisch längst bekannten Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für grüne Strahlen durch Zusatz von Jodsilber die That-sache, dass ein Gemenge beider Verbindungen in Form einer durch Schmelzen erhaltenen dünnen Platte viel dunkler rotgelb gefärbt ist, als die Bestandteile. Dasselbe absorbiert schon in sehr dünner Schicht das Spektrallicht bis zwischen F und E vollständig, während Jodsilber und Bromsilber nur bis G gehen. Auch lässt sich in der photogra-phischen Aufnahme auf Jodbromsilberkollodium F und E deutlich er-kennen.

Der chemisch verbrauchte Anteil des absorbierten Lichtes ist auch bei den Silbersalzen meist klein. Jodsilber ist in hohem Grade

---

<sup>1)</sup> Pogg. 143, 160. 1871.

empfindlich gegen Strahlen, die bei G nach F hin liegen, während die Absorption dort gering ist. Selbst wenn dort ein relativ grosser Teil des absorbierten Lichtes chemisch verbraucht wird, ist daher der Bruchteil in den anderen Gebieten mit stärkerer optischer Absorption und kleiner chemischer Wirkung nur ein geringer.

Eine theoretisch wie technisch wichtige Entdeckung ist die von H. W. Vogel<sup>1)</sup> gemachte, dass nicht nur die der lichtempfindlichen Substanz eigene Absorption, sondern auch die beigemengter Stoffe eine photochemische Wirkung bedingen kann. Wenn lichtempfindliche Platten mit Silbersalzen (am geeignetsten sind trockene Bromsilbergelatineplatten) mit gewissen organischen Farbstoffen gefärbt werden, so erlangen sie die Fähigkeit, durch gelbe und rote Streifen photographisch erregt zu werden, während sie im unveränderten Zustande gegen dieselben unempfindlich sind. Die Änderung ist nicht nur von der Farbe des „optischen Sensibilators“ abhängig, sondern noch von anderen, nicht völlig erkannten Umständen. Insbesondere wird angegeben, dass hauptsächlich solche Farbstoffe wirksam sind, welche scharfe Absorptionsstreifen im Spektrum erzeugen. Doch ist diese Regel sicher keine allgemeine, denn viele Farbstoffe mit Absorptionsstreifen zeigen überhaupt keine Wirkung.

Die optischen Sensibilatoren haben sich bisher nur an Silberverbindungen wirksam gezeigt. Bei zahlreichen anderen lichtempfindlichen Stoffen, wie oxalsaures Eisenoxyd, Kaliumchromat, Urannitrat u. s. w. hat Carey Lea<sup>2)</sup> keinen Einfluss eines farbigen Zusatzes auffinden können, doch sind seine Versuche nicht einwurfsfrei.

Die Erklärung der von Vogel entdeckten Erscheinung hat den fundamentalen Satz, dass ohne Absorption keine chemische Wirkung erfolgen kann, zur Grundlage. Wie aber das vom Farbstoff absorbierte Licht zur Wirkung auf das Silbersalz gelangt, entzieht sich einstweilen der Beurteilung.

Über die näheren Verhältnisse, unter denen die fraglichen Erscheinungen zur Geltung kommen, hat der Entdecker nur geringe und wenig ausführliche Angaben gemacht; ausgedehntere Untersuchungen über diese Frage, welche ein reichliches Beobachtungsmaterial und damit die Grundlage für die allgemeine Anwendung des Verfahrens beschafft haben, rühren von J. M. Eder<sup>3)</sup> her, welcher die Ergebnisse seiner Forschungen alsbald der wissenschaftlichen Welt mitteilte. Während nämlich die ersten Versuche von Vogel und seinen Nachfolgern mit Bromsilberkollodium

<sup>1)</sup> Pogg. 153, 218. 1874.

<sup>2)</sup> J. B. 1874, 170.

<sup>3)</sup> Wien. Ak. Ber. 90, 1097. 1884.

angestellt waren, wurden zunächst mit der Bromsilbergelatineplatte so unzulängliche Ergebnisse erhalten, dass Vogel ihre Fähigkeit, sich durch Farbstoffe sensibilieren zu lassen, in Zweifel zog. Die ersten Mitteilungen über die gelungene Sensibilierung mit Eosin sind dann 1882 und 1883 durch französische Patente bekannt geworden, worauf Vogel gefärbte gelbempfindliche Bromsilbergelatineplatten herstellen liess, ohne Angaben über ihre Herstellung und die Beschaffenheit der verwendeten Farbstoffe zu machen. Solche sind erst durch Eder (a. a. O.) mitgeteilt worden.

Aus dem reichen Versuchsmaterial, welches dieser beigebracht hatte, lässt sich allgemeines nicht entnehmen; auch aus den späteren Arbeiten von Eder<sup>1)</sup>, Messerschmitt<sup>2)</sup> und E. Vogel<sup>3)</sup> hat sich nicht viel mehr ergeben, als dass die guten Sensibilatoren unter den Farbstoffen für sich selbst im allgemeinen ziemlich lichtempfindlich sind; das Umgekehrte lässt sich freilich nicht behaupten.

Bei einer eingehenden Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Absorption und sensibilisierender Wirkung verschiedener Farbstoffe fand J. J. Acworth<sup>4)</sup> zwar eine grobe Übereinstimmung zwischen dem Absorptionsmaximum der gefärbten photographischen Bromsilbergelatineplatten und dem Maximum der chemischen Lichtwirkung bezüglich des Spektralgebietes, in welchem beide belegen sind, doch fallen beide nicht zusammen, sondern die letzten liegen alle mehr nach dem Violett zu.

**8. Die photochemische Induktion.** Becquerel hat, wie früher (S. 1027) mitgeteilt wurde, zuerst bemerkt, dass lichtempfindliche Platten sich im Spektrum verschieden verhielten, je nachdem sie unmittelbar demselben ausgesetzt wurden, oder vorher eine geringe Lichtwirkung erfahren hatten. Er schloss daraus, dass die Einleitung und die Fortführung des photochemischen Vorganges zwei wesentlich verschiedene Funktionen seien. Mit der Fähigkeit der ersteren fand er Silbersalzen gegenüber nur die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen ausgesetzt, während die Fähigkeit, einen angefangenen Lichteindruck fortzusetzen, in hervorragendem Masse auch den roten Strahlen eigen war. Und zwar machten sich diese Unterschiede nicht nur in Bezug auf photographische Lichtwirkung geltend, sondern auch die Platten eines elektrischen Aktinometers gaben Becquerel im unbelichteten Zustande keine Ströme im roten Licht, während sie nach der Belichtung dort

<sup>1)</sup> Wien. Ak. Ber. 92, 1846. 1885; Wien. Monatsh. 7, 1. 1886.

<sup>2)</sup> Wied. 25, 655. 1885.

<sup>3)</sup> Wied. 43, 449. 1891.

<sup>4)</sup> Wied. 43, 371. 1891.

ein zweites Maximum der Wirkung aufwiesen. Er unterschied daher zwischen den anfangenden blauen und den fortsetzenden roten Strahlen.

Im Zusammenhange mit diesen Thatsachen steht die von Draper<sup>1)</sup> bemerkte, von Bunsen und Roscoe<sup>2)</sup> sehr sorgfältig untersuchte Erscheinung der photochemischen Induktion<sup>3)</sup>. Wenn aktinische Strahlen auf frisch bereitetes Chlorknallgas fallen, so bringen sie in den ersten Augenblicken keine Salzsäurebildung hervor. Dieselbe beginnt langsam und steigert sich dann geraume Zeit, bis sie ein konstantes Maximum erreicht. Die nachstehende Tabelle zeigt diese Erscheinung; die Zahlen bedeuten die Bewegungen des Wasserfadens im Skalenrohr des Aktinometers.

Zeit in Minuten. Aktinometer im Lampenlicht.

|    |        |        |       |        |
|----|--------|--------|-------|--------|
| 1  | 0.0    | 0.0    | 6.25  | 4.13   |
| 2  | 1.58   | 0.0    | 4.71  | 10.42  |
| 3  | 0.50   | 0.0    | 6.26  | 10.42  |
| 4  | 0.00   | 0.0    | 5.20  | 13.53  |
| 5  | 0.50   | 0.0    | 5.21  | 11.07  |
| 6  | 2.09   | 1.04   | 10.43 | 10.88  |
| 7  | 14.59  | 3.13   | 11.46 | 15.63  |
| 8  | 29.18  | 18.78  | 10.42 | 14.37  |
| 9  | 31.11* | 29.19  | 13.33 | 20.24  |
| 10 | 30.36  | 32.65* | 16.20 | 25.30  |
| 11 | 32.38  | 33.40  | 20.24 | 26.44  |
| 12 |        |        | 25.30 | 45.74  |
| 13 |        |        | 32.98 | 53.00  |
| 14 |        |        | 38.0  | 53.00  |
| 15 |        |        | 47.0* | 55.06* |
| 16 |        |        | 47.0  | 55.00  |
| 17 |        |        | 46.0  | 55.00  |
| 18 |        |        | 47.0  |        |

Die Stellen, an welchen die konstante Maximalwirkung erreicht wurde, sind mit einem Sternchen bezeichnet; sie entsprechen einer Zeit von 9 bis 15 Minuten.

Die Zeit, welche zur Hervorbringung der ersten Wirkungen erforderlich ist, nimmt ab, wenn die Lichtstärke wächst, und zwar schneller, als diese zunimmt. Auch tritt das Maximum bei wachsender Lichtstärke früher ein, aber langsamer, als einer umgekehrten

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 26, 473. 1845.

<sup>2)</sup> Pogg. 100, 481. 1851.

<sup>3)</sup> Draper hat die Thatsache schon früher (Phil. Mag. (3) 26, 473. 1845) beobachtet, aber nicht genauer untersucht.

Proportionalität entspräche. Der Eintritt der Wirkung ist ein langsamer, darauf beschleunigt sie sich, um sich endlich wieder langsamer dem Maximum zu nähern. Die Zahlenbelege dazu sind in der Abhandlung nachzusehen.

Wenn das Chlorknallgas so lange bestrahlt ist, bis es das Maximum der Wirkung ergibt, und alsdann ins Dunkle gebracht wird, so verschwindet allmählich die Fähigkeit, sich unmittelbar unter dem Einflusse des Lichtes zu verbinden; nach einer halben Stunde verhält sich das Gas wieder wie unbelichtetes. Lässt man die neue Belichtung früher eintreten, so stellt sich der Zustand der maximalen Empfindlichkeit in um so kürzerer Frist her, je kürzere Zeit das Gas in der Dunkelheit verweilt hat. Dies geschieht in derselben Weise, wie beim unbelichteten Gase, indem sich die Wirkung dem Endwerte erst langsam, dann schneller, und dann wieder langsamer nähert. Die Zeit, welche zum völligen Verschwinden des veränderten Zustandes erforderlich ist, beträgt viel mehr, als die zu seiner Erzeugung erforderliche Zeit.

Bunsen und Roscoe nennen den Vorgang, durch welchen Chlorknallgas in den Zustand geführt wird, dass es proportional der Lichtstärke sich in Salzsäure verwandelt, die photochemische Induktion. Man kann sagen, dass in dem Chlorknallgase ein Widerstand vorhanden ist, der überwunden werden muss, bevor der regelmässige Verbindungsvorgang erfolgen kann. Die naheliegende Vermutung, dass das Licht eines der Gase, oder beide, in einen allotropen Zustand überführe, in welchem sie verbindungsfähiger sind, als im gewöhnlichen, lässt sich prüfen, indem man die beiden Gase getrennt belichtet, bevor man sie in das Aktinometer führt. Bunsen und Roscoe stellten den Versuch wiederholt an, wobei reflektiertes Himmelslicht sowie auch direktes Sonnenlicht die Gase traf. Das vorbelichtete Gas erwies sich indessen in keiner Weise verschieden von dem im Dunkeln gebliebenen und zeigte den gewöhnlichen Induktionsverlauf in ausgeprägtester Weise.

Somit ist der Vorgang der Induktion keiner, der sich auf die getrennten Gase bezieht, sondern er tritt nur ein, wenn die Molekeln der beiden Stoffe die Möglichkeit der Wechselwirkung haben. Der Kreis der Hypothesen, welche man über das Wesen der photochemischen Induktion aufstellen könnte, wird dadurch sehr eingeschränkt.

Um über den Vorgang der chemischen Induktion ins klare zu kommen, hat E. Pringsheim<sup>1)</sup> eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt.

<sup>1)</sup> Wied. 32, 391. 1887.



Zunächst ermittelte er, ob der Verlauf der Induktion der schliesslichen photochemischen Wirkung proportional ist, oder nicht. Dazu wurden zwei Flüssigkeiten (Berlinerblau in Wasser und Jod in Schwefelkohlenstoff) hergestellt, deren Absorptionsgebiete möglichst verschieden sind, und ihre Konzentrationen so abgeglichen, dass das durch sie gegangene Licht gleiche Wirkung auf das Aktinometer ausübte. Es ergab sich, dass auch der Verlauf der Induktion bei beiden der gleiche war; daraus folgt, dass diese durch dieselben Wirkungen hervorgerufen wird, welche auch die schliessliche konstante Salzsäurebildung bedingt.

Auf den Vorgang, welcher der Salzsäurebildung vorausgeht, fällt einiges Licht durch folgende Versuche. Lässt man eine sehr kurz dauernde Lichtwirkung (z. B. durch einen elektrischen Funken) auf das Chlorknallgas erfolgen, so findet im ersten Augenblicke eine plötzliche Ausdehnung statt, welcher eine ebenso plötzliche Zusammenziehung folgt. Dieser Vorgang ist unabhängig von dem Induktionszustande und lässt sich auch nicht auf die Wärmewirkung durch die Salzsäurebildung zurückführen. Pringsheim macht daher die Annahme, dass durch die Wechselwirkung des Chlors mit dem Wasserstoff und insbesondere dem vorhandenen Wasserdampf eine „Zwischensubstanz“ entstehe, welche sich weiter zu Salzsäure umsetzt. Dies wird dadurch unterstützt, dass trockenes Chlorknallgas sich als sehr unempfindlich gegen Licht erwies, ähnlich wie andere explosive Gasgemenge in ganz trockenem Zustande den grössten Teil ihrer Reaktionsfähigkeit verlieren<sup>1)</sup>. Über die Natur der Zwischensubstanz liess sich nichts bestimmtes ermitteln.

Die Erscheinung der photochemischen Induktion scheint sehr allgemeinen Charakter zu haben. Den praktischen Photographen ist es längst bekannt, dass man auf einer zu kurz belichteten „unterexponierten“ Platte ein gutes Bild erhalten kann, wenn man sie hernach schwach mit gleichförmigem Licht belichtet. Auf einer solchen Platte ist durch die Lichtwirkung in der Camera an den dunkleren Stellen die Wirkung noch nicht über das erste Induktionsstadium hinausgelangt, und an diesen Stellen kann daher keine Zeichnung entstehen. Wirkt jetzt gleichförmiges Licht auf die Platte, so werden sich nach Massgabe der Vorbelichtung die verschiedenen Stellen dem Maximum nähern, während die gänzlich unbelichteten Schwärzen zunächst noch keine Wirkung zeigen; in diesem Stadium erhält man ein schleierfreies, ausgearbeitetes Bild<sup>2)</sup>. Bei längerer Nachbelichtung findet auf der ganzen Platte eine sichtbare Lichtwirkung statt, und es entsteht ein Schleier.

<sup>1)</sup> Dixon, Rep. Brit. Ass. 1880, 503; Proc. Roy. Soc. 37, 56. 1874 etc.

<sup>2)</sup> Diese Erklärung ist bereits von Bunsen und Roscoe (l. c. 515) gegeben worden.

Auf ähnliche Weise erklären sich, wenigstens zum Teil, auch die von Becquerel beobachteten Erscheinungen (S. 1027), doch muss wohl die Annahme hinzugefügt werden, dass das durch Licht veränderte Halogensilber andere Absorptionsverhältnisse zeigt, als das nicht veränderte (Vogel).

**9. Kontaktwirkungen.** Wird dem Chlorknallgase eine geringere Menge eines fremden Gases beigemengt, so zeigen sich charakteristische Änderungen in der Empfindlichkeit des Aktinometers. Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> haben derartige Gemenge erzeugt, indem sie von dem Hauptstrom, durch welchen die Elektrolyse der Salzsäure behufs Beschaffung des Chlorknallgases bewerkstelligt wurde, einen Nebenstrom mit starkem Widerstande abzweigten, durch welchen verdünnte Schwefelsäure elektrolysiert wurde. Sie konnten dadurch dem Chlorknallgase eine genau proportionale, durch das Verhältnis der Stromstärke leicht zu regelnde Menge Wasserstoff oder Sauerstoff hinzufügen.

Die Wirkung eines solchen Zusatzes ist höchst auffällig. Ein Gehalt von  $\frac{3}{1000}$  Wasserstoff drückt die von der gleichen Lichtmenge ausgeübte Wirkung von 43.8 auf 16.4, also im Verhältnis von 100:37.8 herab. Noch stärker wirkt Sauerstoff; ein Zusatz von  $\frac{5}{1000}$  ergab eine Schwächung von 100 auf 9.7, und  $\frac{13}{1000}$  gar eine auf 2.7. Dagegen wirkt Chlor viel schwächer; Beimischungen von 0.010 des Volums schwächten im Verhältnis von 100 zu 60, ein Überschuss von 0.075 und 0.180 ergab Intensitäten von 50.3 und 41.2. Chlorwasserstoff endlich ist indifferent, wenigstens in Mengen von 0.13 Prozent.

Nicht induziertes Chlorknallgas wirkt auf das im Maximum der Wirkung befindliche ebenfalls wie eine solche „Kontaksubstanz“, indem ein Zusatz von einem halben Prozent desselben alsbald den Skalengang auf die Hälfte herabdrückte. Natürlich fand alsbald der gewöhnliche Induktionsvorgang statt, und nach einigen Minuten war der frühere konstante Wert wieder erreicht.

Hiernach erklärt sich die eigentümliche Thatsache, dass die erste Lichtwirkung in einem tieferen Bestrahlungsgefäße viel langsamer erfolgt<sup>2)</sup>, als in einem flachen, während man doch annehmen sollte, dass in einem tieferen Gefäße das Licht die ersten Schichten zunächst ebenso verändert, wie im flachen, und dann weiter noch auf die weiteren Schichten

<sup>1)</sup> l. c. 495.

<sup>2)</sup> l. c. 489.

einwirkt, so dass mindestens in beiden Gefässen die Salzsäurebildung gleich sein müsste. Doch da noch nicht induziertes Gas im grösseren Gefäss beständig sich durch Diffusion dem induzierten beimischt, wirkt es als Kontaksubstanz, es hebt den Induktionszustand immer wieder teilweise auf, und so erklärt sich die Verzögerung.

Eine Theorie dieser Kontaktwirkungen stösst auf grosse Schwierigkeiten, da über den Chemismus der Vorgänge im Chlorknallgase selbst nichts bekannt ist. Beachtenswert ist, dass die Kontakterscheinungen mit denen der Induktion in naher Beziehung zu stehen scheinen. Das unreine Chlorknallgas induziert sich im Lichte viel schneller, als reines, und selbst wenn die Beimischungen so gering geworden sind, dass sie keinen Einfluss mehr auf die Empfindlichkeit äussern, machen sie sich insofern geltend, als solches Chlorknallgas im Dunkeln nach einiger Zeit in einen Zustand gelangt, als wenn es teilweise induziert wäre. Während frisches Gas sein Maximum erst nach 12 Minuten langer Lichtwirkung erreichte, gelangte es nach halbstündigem Verweilen im Dunkeln schon binnen 6 Minuten so weit. Mit zunehmender Reinheit des Gases nimmt dieser Unterschied ab, bis endlich der Induktionsverlauf derselbe wird, ob das Gas frisch oder alt ist.

## Fünftes Kapitel. Spezielle Photochemie.

1. Die Assimilation des Kohlenstoffs durch grüne Pflanzen. Bei weitem der wichtigste photochemische Vorgang ist die Zerlegung der Kohlensäure durch grüne Pflanzenteile. Im Haushalte der Natur werden ausschliesslich auf diese Weise die organisierten Stoffe beschafft, durch deren weitere Umwandlungen das gesamte Leben, sowohl der Pflanzen wie der Tiere bedingt wird. Und zwar steht der Vorgang der Kohlenstoffassimilation ganz isoliert allen anderen chemischen Prozessen gegenüber, welche sich im Pflanzen- und Tierkörper abspielen; er ist, soweit unsere Kenntnisse reichen, der einzige, welcher unter Energieaufnahme verläuft. Schon die normale Lebensthätigkeit der Pflanze, soweit sie nicht unter dem Einflusse des Lichtes erfolgt, ist mit einem Verbrauch von Energie verknüpft, durch welchen beständig ein Teil des assimilierten Kohlenstoffs wieder verbrannt wird. Im Tierkörper wird vollends die ganze zur Wärmeproduktion wie zu allen Arten Arbeit verbrauchte Energie ausschliesslich durch Oxydation der von

der Pflanze unter Einwirkung des Lichtes gebildeten Reduktionsprodukte der Kohlensäure gewonnen.

Aber nicht nur die Energie, welche zum Unterhalt der Lebensthätigkeit sämtlicher organisierter Wesen erforderlich ist, wird durch diesen photochemischen Prozess beschafft, sondern auch der grösste Teil der technisch verwerteten. Alles Brennmaterial, das gegenwärtig produzierte, wie das fossile, ist pflanzlichen Ursprungs, und die Arbeit, welche wir durch Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff der Luft gewinnen, ist früher einmal von den Sonnenstrahlen durch Vermittlung grüner Pflanzenteile geleistet worden. Nur die gegenwärtig noch verhältnismässig wenig ausgenutzte meteorische Energie, die lebendige Kraft des fallenden Wassers und der bewegten Luft ist nicht photochemischen Ursprungs, wenn sie auch wie jene durch die Sonnenwirkung geliefert wird. Verschwindend gering endlich ist die Arbeit, welche unabhängig von der Sonnenstrahlung mit Hilfe von Ebbe und Flut, also auf Kosten der Rotationsenergie der Erde, nutzbar gemacht wird.

2. **Geschichte**<sup>1)</sup>. Die Abscheidung von Gasen durch grüne Pflanzenteile im Sonnenlichte ist schon am Ende des siebzehnten Jahrhunderts bemerkt worden, doch bewegten sich die Erklärungsversuche dafür auf Irrwegen. Priestley machte 1772 die Beobachtung, dass Luft, welche durch die Atmung von Tieren verdorben war, durch Pflanzen wieder verbessert wurde. Eine Erklärung oder Benutzung dieser fundamentalen Thatsache hat Priestley infolge seiner charakteristischen Unfähigkeit, seine zahllosen Beobachtungen wissenschaftlich zu verwerten, nicht zu geben gewusst, namentlich, da er ausser der Luftverbesserung auch unter Umständen Luftverschlechterung durch Pflanzen eintreten sah, worauf inzwischen Scheele aufmerksam gemacht hatte.

In das Verdienst, den Vorgang genauer erkannt zu haben, teilen sich Senebier und Ingenhouss (1779—1800). Dem letzteren kommt die Entdeckung zu, dass belichtete grüne Pflanzen Sauerstoff abscheiden, dem ersteren die, dass dieser Sauerstoff aus der Kohlensäure stammt, welche von den Pflanzen aufgenommen wird. Ingenhouss hat ferner zuerst festgestellt, dass die Sauerstoffabscheidung ausschliesslich im Licht erfolgt, während in der Dunkelheit Kohlensäure gebildet wird.

---

<sup>1)</sup> Benutzt wurde Pfeffer, Pflanzenphysiologie, Leipzig 1881, und A. Hansen. Gesch. der Assimilation und Chlorophyllfunktion, Arb. d. botan. Inst. in Würzburg. II, 537. Die letztere Schrift giebt eine einseitige Darstellung und kann nur mit Vorsicht benutzt werden, um so mehr, als der Verfasser (S. 626) keinen Anspruch darauf erhebt, ein Historiker zu sein.

Die Bedeutung dieser Entdeckungen war zu der Zeit, als sie gemacht wurden, keineswegs dieselbe, wie gegenwärtig. Die für uns entscheidende Betrachtung der Energieverhältnisse stand damals so sehr im Hintergrunde, dass Ingenhouss die Meinung vertreten konnte, die Pflanzen brächten die Hauptmenge der Kohlensäure, welche sie im Sonnenlicht zersetzen, während der Dunkelheit selbst hervor. Erst die Erkenntnis des allgemeinen Energieprinzips liess die Bedeutung der Kohlensäurezersetzung als einer Aufspeicherung von Energie erkennen, und der Entdecker desselben, J. R. Mayer, verfehlte nicht, alsbald auf die entscheidende Wichtigkeit dieses Vorganges hinzuweisen, welcher die gesamte Lebensthätigkeit der Organismen erst ermöglicht.

Noch bevor diese allgemeine Anschauung gewonnen war, hatte J. Liebig die hohe Bedeutung der Kohlensäurezersetzung in weitem Umfange erkannt und sie bei seinen Bemühungen<sup>1)</sup>, die durch den Einfluss der Naturphilosophie ganz phantastisch gewordene Physiologie auf wissenschaftlichen Boden zu stellen, energisch betont.

Die speziellen Vorgänge bei der Assimilation des Kohlenstoffs sind von vorherrschend physiologischem Interesse. Ingenhouss und Senebier hatten bereits erkannt, dass die Kohlensäurezersetzung ausschliesslich durch grüne Pflanzenteile bewirkt wird. Die grünefärbte Substanz, das Chlorophyll, wurde von Mohl anatomisch genau erforscht; derselbe beobachtete, dass es häufig Stärkekörnchen enthält. Sachs endlich stellte fest, dass im Chlorophyll der photochemische Vorgang der Kohlensäurerzeugung stattfindet, und dass die von Mohl beobachteten Stärkekörnchen das erste sichtbare Produkt der Assimilation sind. Was primär aus dem Kohlenstoff der Kohlensäure wird, ist unbekannt; Baeyer<sup>2)</sup> vermutet, dass aus dem Kohlenstoff und den Elementen des Wassers primär Formaldehyd,  $\text{HCOH}$ , entstehe, aus welchem sich durch Polymerisation, eventuell unter Wasserabspaltung, die Kohlehydrate bilden, z. B.  $6\text{HCOH} = \text{C}^6\text{O}^6\text{H}^{12}$  (Traubenzucker) und  $6\text{HCOH} = \text{C}^6\text{O}^5\text{H}^{10}$  (Stärke) +  $\text{H}^2\text{O}$ .

Indessen sind Pflanzen bekannt, deren Chlorophyll nicht Stärke, sondern Fett, Gerbstoff und dergl. bildet. Diesen Vorgängen würde die obengenannte Hypothese nicht gerecht werden. Pringsheim<sup>3)</sup> hat die Beobachtung gemacht, dass aus den Chlorophyllkörnern solcher Pflanzen, welche in voller Assimilationsthätigkeit begriffen sind, sich durch

<sup>1)</sup> Die organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Braunschweig 1840.

<sup>2)</sup> B. 3, 66. 1870.

<sup>3)</sup> Unters. über Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion. Leipzig 1881.

Salzsäure ein brauner öliger Stoff abscheiden lässt, welcher häufig nach einiger Zeit krystallisiert; derselbe verschwindet sowohl, wenn in der Dunkelheit die Assimilation still steht, wie auch durch Oxydation unter dem Einflusse sehr starken Lichtes, und zwar besonders des blauen. Pringsheim hält diesen, von ihm Hypochlorin genannten Stoff für das primäre Assimilationsprodukt. Über die chemische Beschaffenheit desselben ist nichts bekannt.

3. **Einfluss der Farbe.** Bereits Senebier hat den Nachweis erbracht, dass die Kohlensäurezersetzung der grünen Pflanzen nur durch das Licht, und nicht etwa durch dunkle strahlende Energie bewirkt wird. Nachdem durch Scheele, Wollaston, Ritter u. a. die vorwiegende photochemische Wirkung der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen auf Silbersalze entdeckt war, stellte sich die Neigung ein, diese brechbarsten Lichtarten als ausschliesslich chemisch wirksam anzusehen, und man schrieb diesen Bestandteilen des weissen Lichtes auch die Funktion der Kohlensäurezersetzung in dem Chlorophyllapparat der Pflanzen zu.

Bereits die ersten Versuche, die überhaupt über den Einfluss der verschiedenen Lichtarten auf die Vegetation ausgeführt wurden, widersprachen dieser Annahme. Daubeny<sup>1)</sup> liess Pflanzen hinter verschiedenfarbigem Glase wachsen und fand, dass nächst dem weissen das gelbe Licht am günstigsten war, während die „chemischen“ blauen Strahlen nur geringe Wirkung hatten.

Dies Ergebnis ist in der Folge zunächst von Draper<sup>2)</sup> bestätigt worden, welcher durch die Anwendung eines Spektrums gleichzeitig einen erheblichen methodischen Fortschritt erzielte. Er füllte sieben Glasröhren, die oben geschlossen waren, mit kohlensäurehaltigem Wasser, brachte in jede ein Grasblatt und liess auf die nebeneinander in einer kleinen pneumatischen Wanne angebrachten Röhren ein Spektrum fallen. Nachdem sich genügend Gas entwickelt hatte, wurde dies gemessen und analysiert; gleichzeitig wurde derselbe Apparat in den gleichförmigen Sonnenschein gebracht, um für die individuelle Fähigkeit jedes einzelnen Blattes zur Kohlensäurezersetzung ein Mass zu gewinnen, und die unmittelbar gefundenen Zahlen darnach zu korrigieren. Die folgende Tabelle zeigt die beobachteten Gasvolumen:

|                | I     | II    |
|----------------|-------|-------|
| Äusserstes Rot | 0.33  | 0.00  |
| Rot und Orange | 20.00 | 24.75 |

<sup>1)</sup> Phil. trans. 1836, 149.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (3) 23, 161. 1843.

|               | I     | II    |
|---------------|-------|-------|
| Gelb und Grün | 36.00 | 43.75 |
| Grün und Blau | 0.10  | 4.10  |
| Blau          | 0.10  | 1.00  |
| Indigo        | 0.00  | 0.00  |
| Violett       | 0.00  | 0.00  |

Ganz gleiche Ergebnisse gaben Beobachtungen hinter farbigen Schichten. Es wurden gleichzeitig entwickelt

|                                            |      |
|--------------------------------------------|------|
|                                            | Gas  |
| in weissem Licht                           | 4.75 |
| hinter einer Lösung von Kaliumbichromat    | 4.25 |
| hinter einer ammoniakalischen Kupferlösung | 0.75 |

Diese Resultate sind um so beweisender, als Draper auf Grundlage seiner Vorstellung, dass die chemischen Strahlen von den Lichtstrahlen ganz verschieden seien, das Maximum der Wirkung im Blau erwartet hatte.

Den Messungen von Draper hat die spätere Forschung nicht viel hinzuzufügen gehabt. Cloëz und Gratiolet<sup>1)</sup> arbeiteten wieder hinter farbigen Gläsern und fanden wieder das gelbe Licht am wirksamsten, desgleichen Sachs<sup>2)</sup>. Pfeffer<sup>3)</sup> benutzte sowohl durch Absorption gefärbtes, wie spektral zerlegtes Licht und kam zu dem gleichen Ergebnis. Er stellte ausserdem fest, dass die Wirkung der einzelnen Strahlen sich unabhängig voneinander addieren.

Die Kurve der Assimilationsthätigkeit entspricht mit ziemlicher Annäherung der der optischen Helligkeit. In der beistehenden, von Pfeffer gegebenen Fig. 72 bedeuten die Ordinaten der ausgezogenen Linie die Assimilationsgeschwindigkeit, die Ordinaten der punktierten die optische Helligkeit; man sieht, dass sie einen übereinstimmenden Gang haben. Als Abscisse dient das gewöhnliche prismatische Spektrum<sup>4)</sup>.

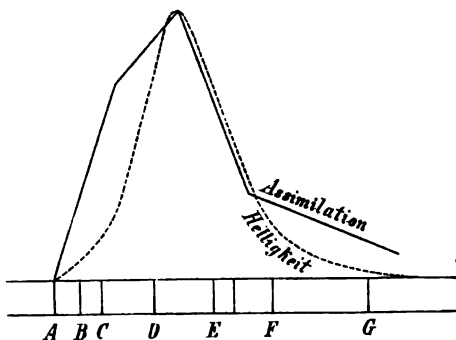


Fig. 72.

Die Versuche von Pfeffer sind zum Teil gasanalytisch ausgeführt

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 32, 41. 1851.

<sup>2)</sup> Bot. Zeit. 1864, No. 47, s. auch Sachs, Gesam. Abh. I. Band, Abh. X.

<sup>3)</sup> Arb. d. bot. Inst. in Würzburg, I, 1. 1872.

<sup>4)</sup> Das prismatische Spektrum ist bekanntlich am roten Ende stark zusammengedrängt, so dass keineswegs gleichen Strecken gleiche Unterschiede der

worden, zum Teil nach einer einfachen, von Sachs angegebenen Methode. Es wird ein kleiner Zweig einer Wasserpflanze mit einer frischen Schnittfläche versehen, und man zählt die Anzahl der Sauerstoffblasen, welche in einer gegebenen Zeit entwickelt werden<sup>1)</sup>, wenn ein bestimmter Teil des Spektrums, oder eine bestimmte Lichtintensität wirksam sind.

4. **Beziehungen zur Lichtabsorption.** Die Annahme, dass von den Strahlen, die durch das Chlorophyll optisch absorbiert werden, je ein entsprechender Anteil chemisch verwertet wird, führte Lommel<sup>2)</sup> zu der Behauptung, dass das Maximum der Lichtwirkung von den Wellen ausgeübt werde, welche in alkoholischen und ätherischen Lösungen des Chlorophyllfarbstoffes am vollständigsten absorbiert werden. Nun zeigen die Lösungen sehr scharfe und dunkle Absorptionsbänder im roten Teil des Spektrums, und Lommel schrieb daher dem roten Licht die Hauptarbeit bei der Assimilation zu.

Die Vermutung wird durch das Verhalten anderer Stoffe nicht unterstützt. Jodsilber z. B. zeigt unmittelbar neben G ein ausgeprägtes Maximum der Lichtwirkung, während an dieser Stelle die optische Absorption gerade ziemlich schwach ist. Auch war sie durch die Versuche von Draper widerlegt, noch bevor sie aufgestellt war.

Es muss indessen noch erörtert werden, warum dieser a priori einleuchtende Zusammenhang nicht zur Erscheinung kommt, denn dass die Energie, welche die chemische Arbeit leistet, dabei verschwinden muss, kann nicht in Abrede gestellt werden. Die Ursache liegt nur darin, dass hier wie immer die zu chemischen Zwecken verbrauchte Menge nur ein kleiner Bruchteil des absorbierten Lichtes ist. Innerhalb des durch die optische Absorptionskurve abgegrenzten Raumes verläuft die aktinometrische Kurve mit viel kleineren Ordinaten.

Pfeffer hat<sup>3)</sup> berechnet, dass unter günstigsten Verhältnissen ein Quadratcentimeter Oberfläche eines Oleanderblattes in einer Sekunde 0.0000000537 g Stärke produziert. Da nun die Verbrennungswärme derselben 4100 cal. pro Gramm beträgt, so werden in jeder Sekunde 0.00022 cal. aus dem Sonnenlicht zu chemischen Zwecken verbraucht, während die Gesamtmenge der Strahlung nach den Messungen von

Wellenlängen entsprechen. Über dem normalen Spektrum würde die Assimilationskurve symmetrischer werden und mit der Helligkeitskurve viel besser zusammenfallen.

<sup>1)</sup> Pogg. 148, 86. 1873.

<sup>2)</sup> Pogg. 144, 581. 1871.

<sup>3)</sup> Pogg. 148, 88. 1873.



Pouillet an heiteren Sommertagen etwas über 1 cal. in der Minute, also 0.0333 cal. in der Sekunde für einen Quadratcentimeter beträgt. Der von der Pflanze zu chemischen Zwecken verbrauchte Anteil der Sonnenenergie ist also kleiner als ein Hundertstel des ganzen Wertes.

Zur vollständigen Beurteilung dieser Verhältnisse ist es indessen noch notwendig, sich gegenwärtig zu halten, dass der Assimilationsvorgang nicht der einzige ist, welcher in der Pflanze stattfindet. Gleichzeitig mit demselben erfolgt die Atmung, bei welcher Sauerstoff verzehrt und Kohlensäure gebildet wird, und zur Erscheinung und Messung gelangt nur der Unterschied beider entgegengesetzten Vorgänge. Die beobachtete Intensitätskurve der Assimilation ist daher nur die Differenz der beiden superponierten Reaktionskurven.

Pringsheim, welcher hierauf hingewiesen hat<sup>1)</sup>, sieht daher die Funktion des grünen Chlorophyllfarbstoffes wesentlich darin, dass durch Absorption der für die Oxydation günstigen blauen und violetten Strahlen die oxydierende Atmung eingeschränkt wird, so dass die Assimilation das Übergewicht erlangt. Die genauere Erörterung dieser physiologischen Einzelheiten kann hier keine Stelle finden.

5. Untersuchungen von Th. W. Engelmann. Die Lebensthätigkeit und Bewegungsfähigkeit von Bakterien ist an das Vorhandensein von freiem Sauerstoff geknüpft; fehlt dieser, oder ist er durch die Bakterien verbraucht, so bleiben diese Organismen bewegungslos, um bei der Zuführung geringster Mengen neuen Sauerstoffs alsbald in lebhafte Bewegung zu geraten. Auf diese Erscheinung hat Th. W. Engelmann eine Methode zur Messung der Assimilationsthätigkeit in mikroskopischen Objekten begründet<sup>2)</sup>. Wird nämlich eine chlorophyllhaltige Zelle oder Zellgruppe in eine sauerstofffreie Flüssigkeit mit bewegungslosen Bakterien gebracht, und lässt man einen Lichtstrahl einwirken, so findet Sauerstoffausscheidung von seiten des Chlorophylls statt, und die Bakterien fangen sich unter dem Lichtstrahl an zu bewegen. Wendet man statt weissen Lichtes ein mikroskopisches Spektrum an, so beobachtet, man folgendes. Die Bewegung der Bakterien beginnt im Rot, in der Nähe von C, und breitet sich bei wachsender Lichtstärke beiderseits aus; im Grünen bei E ist ein Minimum, darüber hinaus nimmt die Wirkung wieder zu.

Wendet man ein schmales Objekt an, das parallel zur Richtung der Fraunhoferschen Linien in die verschiedenen Farben des Spektrums gebracht werden kann, so kann man die Spaltweite des Spektralapparates

<sup>1)</sup> Unters. üb. Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion. Leipzig, 1881.

<sup>2)</sup> Bot. Zeitg. 1882, Nr. 26.

so lange verkleinern, bis eben eine Bewegung der Bakterien aufhört, indem dann nur noch ein bestimmtes Minimum von Sauerstoff ausgeschieden wird. Misst man die erforderliche Spaltweite, so ist diese umgekehrt proportional der Assimilationsgeschwindigkeit zu setzen, und man erhält Massbestimmungen derselben in den verschiedenen Gebieten des Spektrums. Diese ergeben das gleiche Resultat, wie die Wirkung des ganzen Spektrums: im Gebiet zwischen B und C, wo das Chlorophyll seine Absorptionsbande hat, ist die Assimilationsgeschwindigkeit am grössten; bei E hat sie ihren kleinsten Wert, um weiterhin bei F ein zweites Maximum zu erreichen.

Engelmann hat die hieraus sich ergebende Folgerung, dass die Verwertung der Strahlen zu chemischer Assimilationsarbeit der Absorption proportional ist, noch durch Beobachtung verschiedenfarbiger Zellen besonders erhärtet<sup>1)</sup>. Die angegebenen Verhältnisse beziehen sich nämlich ausschliesslich auf grüne Zellen. Macht man die Versuche mit anders gefärbten, gelbbraunen, blaugrünen oder roten Zellen, so findet man eine andere Verteilung der Assimilationsgeschwindigkeit, entsprechend der geänderten Absorption. Ferner ergaben sich Verschiedenheiten je nach der Natur der benutzten Lichtquelle, ob Sonnen- oder Gaslicht, die wieder eine völlige Analogie zwischen Absorption und Assimilation erkennen lassen.

In neuerer Zeit hat endlich derselbe Autor<sup>2)</sup> durch photometrische Messungen im Absorptionsspektrum der lebenden, assimilierenden Zelle den numerischen Beweis jener Proportionalität erbracht. Durch Anbringung eines mikrometrisch verstellbaren Doppelspaltes und eines Prismensatzes mit gerader Durchsicht stellte Engelmann ein Mikroskop-Spektrophotometer her, mit welchem er die Lichtschwächung durch den Farbstoff der Zellen in jeder Spektralregion unmittelbar messen konnte. Die so erhaltenen Absorptionsgrössen konnten unmittelbar mit den durch die Bakterienversuche ermittelten Werten der Assimilationswirkung verglichen werden. Statt der Zahlentabellen gebe ich nachfolgend die von Engelmann mitgeteilten Kurven. (Fig. 73—76.) Die schwach ausgezogenen Linien stellen die Absorptionsgrössen, die starken die Assimilationsgeschwindigkeit in den verschiedenen Gebieten des Spektrums dar. Man bemerkt beim Vergleich der Kurven, welche verschiedenfarbigen Zellen angehören, die grossen Unterschiede des Verlaufs und überzeugt sich gleichzeitig, dass die Kurven der Absorption und Assimilation jedesmal ersichtlich parallel laufen.

<sup>1)</sup> Bot. Zeitg. 1883, Nr. 1 und 2.

<sup>2)</sup> Bot. Zeitg. 1884, Nr. 6 und 7.

Es bleibt noch übrig, den anscheinenden Widerspruch zwischen den Ergebnissen Drapers und seiner Nachfolger, dass das Maximum der Assimilationswirkung im Gelb liege, und den vorstehenden Messungen aufzuklären. Die Ursache der Unterschiede liegt nur in den Verhält-

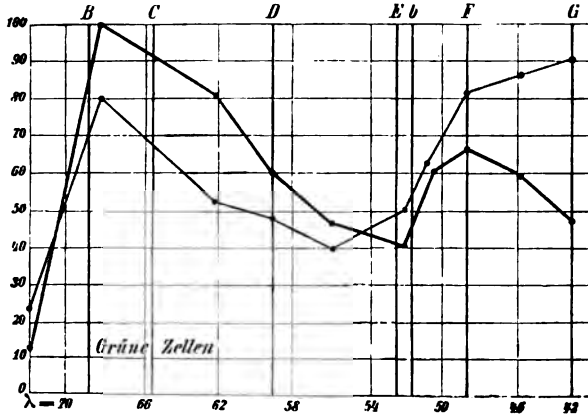


Fig. 73.

nissen. Bei den älteren Versuchen waren ganze Pflanzen benutzt worden, in deren dicken Blättern das eintretende Licht ziemlich vollständig absorbiert wird, während Engelmann sehr dünne Objekte benutzte, die nur einen kleinen Teil des Lichtes absorbierten. Bei den letzteren

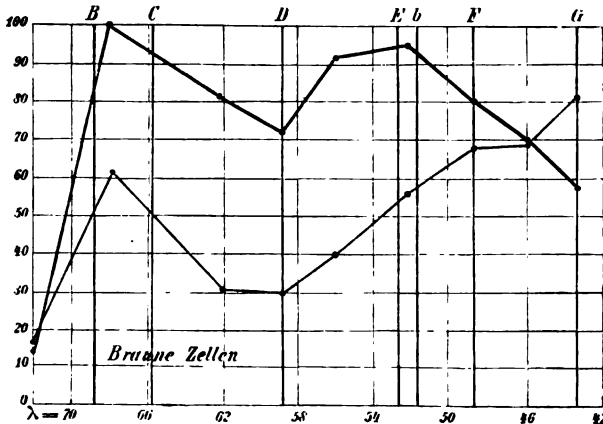


Fig. 74.

konnte deshalb die Beziehung zwischen optischer Absorption und chemischer Arbeit klar zu Tage treten, während die Wirkungen in ganzen Blättern vielmehr der Ausdruck der gesamten verwandelbaren Energie an den verschiedenen Stellen des Spektrums sind, da auch an Orten

mit kleineren Absorptionskoeffizienten dennoch der grösste Teil des Lichtes wegen der grösseren Schichtdicke zur Absorption gelangt. Aus den vorhandenen Messungen über die Wärmeverteilung im Sonnenspektrum geht aber übereinstimmend hervor, dass das Maximum der Energie

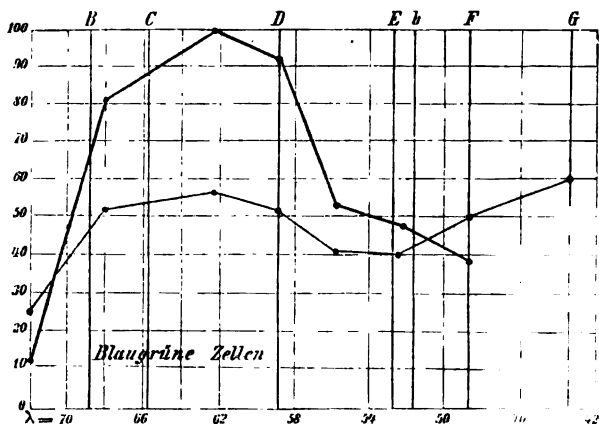


Fig. 75.

im gelben Teil liegt, so dass dort die gesamte Assimilation ebenfalls ihr Maximum erlangt; damit das stattfindet, ist nur eben erforderlich, dass der kleinere Absorptionskoeffizient durch eine grössere Tiefe der

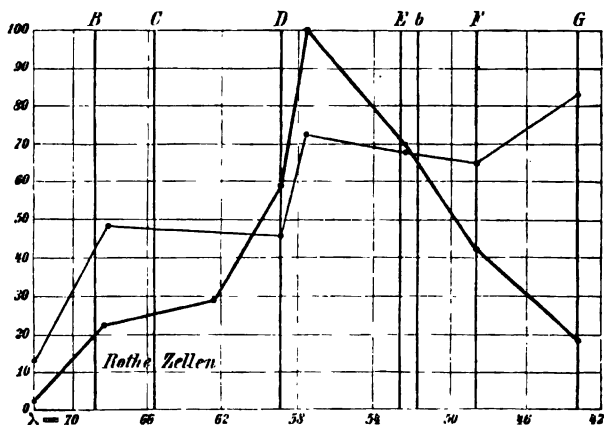


Fig. 76.

absorbierenden Schicht ausgeglichen werde. Engelmann hat bereits in seiner erstgenannten Arbeit gezeigt, dass dieser Umstand entscheidend ist; er belichtete eine 0.028 mm dicke Cladophorazelle und fand die Assimilationsgrösse

|                       | B — C | D    | D $\frac{1}{2}$ E | E $\frac{1}{2}$ C | F    | F $\frac{1}{2}$ G |
|-----------------------|-------|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|
| an der unteren Fläche | 100   | 48.5 | 37.0              | 24.0              | 36.5 | 10.0              |
| an der oberen Fläche  | 36.5  | 94.0 | 106               | 52.0              | 22.0 | 12.0              |

Die Buchstaben bedeuten die Fraunhoferschen Linien: D  $\frac{1}{2}$  E bedeutet die Mitte zwischen D und E.

Während an der unteren Fläche, wo das Spektrum unmittelbar auffiel, das Maximum im Rot ist, zeigt dies sich an der oberen Fläche, nachdem eine Chlorophyllschicht von 0.028 mm Dicke ihre Absorption ausgeübt hat, im Gelb.

6. Das Sonnenspektrum. Bevor auf die spezielle Besprechung anderer photochemischer Prozesse eingegangen werden kann, sind einige Bemerkungen über die Beschaffenheit des Sonnenspektrums vorauszuschicken, da die fraglichen Erscheinungen fast ausnahmslos auf dieses bezogen zu werden pflegen.

Ein normales Sonnenspektrum kann durch Prismen nicht erzeugt werden, da einerseits der Stoff des Prismas unter allen Umständen Absorptionen ausübt, andererseits im Bilde gleiche Räume keineswegs gleichen Unterschieden der Wellenlänge entsprechen. Im prismatischen Spektrum ist das Rot dicht zusammengedrängt und das Blau und Violett zunehmend auseinandergezogen. Ein Spektrum mit proportionaler Beziehung zwischen Erstreckung und Wellenlänge wird dagegen durch Interferenzgitter erzeugt, und ein metallener Hohlspiegel von grossem Radium, dessen Oberfläche mit einer grossen Zahl paralleler äquidistanter Linien bedeckt ist, stellt den vollkommensten Apparat zur Erzielung eines Normalspektrums dar.

Infolge der erwähnten Umstände haben die bisher über die Verteilung der aktinischen Wirkung im Sonnenspektrum ausgeführten Messungen keine grosse Bedeutung. Wir besitzen solche von Draper, Favre und Silbermann, sowie von Bunsen und Roscoe. Der erstere fand mittels seines Tithonometers<sup>1)</sup> für gleichbreite Streifen des prismatischen Spektrums

|                |       |              |       |
|----------------|-------|--------------|-------|
| Äusserstes Rot | 0.33  | Blau-Indigo  | 204.0 |
| Rot            | 0.50  | Indigo       | 240.0 |
| Orange         | 0.75  | Violett      | 121.0 |
| Gelb           | 2.75  | Violett      | 72.0  |
| Grün           | 10.0  | Violett      | 48.0  |
| Blaugrün       | 54.0  | Violett      | 24.0  |
| Blau           | 108.0 | Ultraviolett | 12.0  |
| Blau           | 144.0 |              |       |

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (3) 23, 407. 1843.

Favre und Silbermann<sup>1)</sup>, sowie Bunsen und Roscoe<sup>2)</sup> haben ihre Resultate graphisch dargestellt; die beistehende Fig. 77 giebt die letzteren wieder. Das Spektrum war mit Quarzprismen- und -linsen erhalten worden und erstreckt sich deshalb weit ins Ultraviolette.

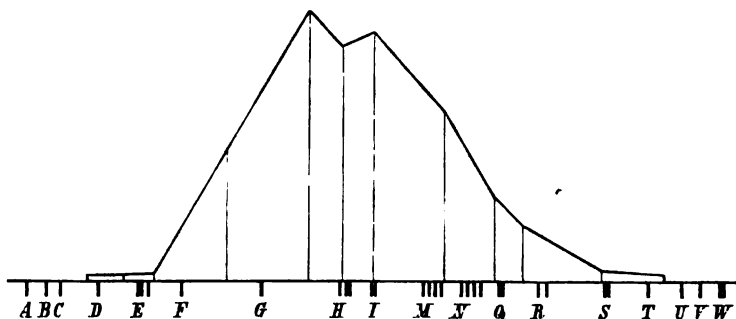


Fig. 77.

Indessen ist, wie erwähnt, der Charakter dieser Messungen ein ganz individueller; abgesehen von dem, was früher erwähnt wurde, ist nach allen bisherigen Erfahrungen das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Gebiete infolge der atmosphärischen Absorption so wechselnd, dass sich mehr als ungefähre Beziehungen nicht gewinnen lassen.

Da dazu noch jedes Aktinometer die verschiedenen Wellenlängen nicht proportional ihrer Intensität anzeigt, sondern je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes in sehr verschiedenem Masse, so sieht man, wie gering das Mass verständlicher Aufklärung ist, welches man durch derartige Messungen erlangt.

Auch auf die in meteorologischem Interesse ausgeführten Intensitätsmessungen der chemischen Wirkung des Sonnenlichtes kann hier nur hingedeutet werden. Eine gute Übersicht über die vorhandenen Untersuchungen findet sich in dem oben erwähnten Buche von J. M. Eder<sup>3)</sup>.

7. Die Silbersalze. Von dem Augenblicke, wo Daguerre durch einen Zufall die Möglichkeit entdeckte, die Lichteindrücke auf einer empfindlichen Platte, welche nicht stark genug waren, um sichtbar zu sein, mit Hilfe anderer Stoffe zu entwickeln, datiert die eigentliche Geschichte der Photographie. Denn diese Kunst hat offenbar die Möglichkeit, mittels der Camera obscura in kurzer Zeit Bilder zu erhalten,

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (3) 37, 500. 1853.

<sup>2)</sup> Pogg. 108, 270. 1859.

<sup>3)</sup> Ausführl. Handb der Photographie, 2. Aufl. I, 320. Halle 1890.

zur Voraussetzung. Die Lichtwirkungen, welche sichtbare Resultate geben, vollziehen sich aber alle viel zu langsam, um für diesen Zweck brauchbar zu sein; sämtliche Methoden der unmittelbaren Aufnahme nach der Natur sind Methoden mit Entwicklung.

Die unmittelbare Folge einer Lichtwirkung auf Chlor-, Brom- oder Jodsilber ist eine Zerlegung dieser Verbindungen. Dabei entsteht einerseits Chlor, Brom oder Jod, andererseits entweder metallisches Silber oder ein Subchlorür, resp. -bromür oder -jodür. Dass bei dem Vorgang das Halogen frei wird, ist unzweifelhaft nachgewiesen; weniger sicher ist, was aus dem Silber wird. Nach älteren Angaben zieht Salpetersäure aus dem unter reinem Wasser durch das Licht geschwärzten Chlorsilber nicht aus, was auf die Bildung eines Subchlorürs hindeuten würde. Indessen hat R. Hitchcock<sup>1)</sup>, als er dünne Glasplatten mit einer zarten Schicht von Chlorsilber überzogen und dem Licht ausgesetzt hatte, nicht nur den Austritt von Chlor und einen Gewichtsverlust nachweisen können, sondern es gingen beim Behandeln des Produkts mit Salpetersäure merkliche Silbermengen in Lösung, die bei späteren Versuchen sich dem Chlorverlust proportional zeigten.

Das geschwärzte Produkt gab, als A. Richardson<sup>2)</sup> es nach dem Trocknen in Wasserstoff erhitzte, kein Wasser, enthält also keinen Sauerstoff und muss ein Subchlorür sein. Im Gegensatz hierzu fand Baker<sup>3)</sup> stets Wasser bei dem gleichen Versuch.

Baker stellte gleichfalls fest, dass reines und ganz trockenes Chlorsilber unempfindlich gegen Licht ist und sich daher in dieser Beziehung ganz wie Chlorknallgas verhält. Selbst als in eine luftleere Kugel, welche trockenes Chlorsilber enthielt, ein Quecksilbertropfen zur Absorption etwa entstehenden Chlors gebracht wurde (ein nicht flüchtiges Metall, wie Kupfer oder Zink, wäre zweckmässiger gewesen), konnte keine Schwärzung beobachtet werden.

Unter anderen Flüssigkeiten als Wasser schwärzt sich Chlorsilber nur, wenn sie Chlor aufnehmen können, so unter Benzol. Ist das nicht möglich, so bleibt, wie z. B. unter Tetrachlormethan, die Schwärzung aus.

Dafür, dass sich bei der Schwärzung des Silbers ein Subchlorür bildet, spricht sich auch Guntz<sup>4)</sup> aus. Das Produkt hat dieselben Eigenschaften, wie das Subchlorür, welches man aus dem gut charakterisierten Subfluorür durch Fällung mit Chloriden erhalten kann.

<sup>1)</sup> Amerik. Chem. Journ. 11, 474. 1889; ib. 31, 273. 1891.

<sup>2)</sup> Chem. News 63, 244. 1891.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1892, 728.

<sup>4)</sup> C. r. 113, 72. 1891.

Es ist somit ziemlich wahrscheinlich, dass das erste Produkt der Lichtwirkung auf reines Silberchlorid ein Subchlorür ist. Doch will ich betonen, dass sowohl bei Gegenwart von Silbernitrat, wie bei Gegenwart organischer Stoffe metallisches Silber entsteht, und dass das Subchlorür unter dem Einflusse zahlreicher Stoffe in Silber und Chlorid zerfällt.

An der Hand dieser Thatsachen ist es nicht sehr schwierig, den Vorgang der Hervorrufung wenigstens in den allgemeinen Umrissen zu begreifen. Bei der Daguerrotypie wird das Bild durch Quecksilberdämpfe hervorgerufen, welche sich um so reichlicher ansetzen, je stärker, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Lichtwirkung gewesen ist. Nimmt man an, dass durch diese eine entsprechende Zahl von Silbertheilchen frei geworden ist, so wird jedes derselben wegen der Verwandtschaft zwischen Silber und Quecksilber der Mittelpunkt eines Tröpfchens werden, und diese werden um so dichter angehäuft sein, je mehr Silber ausgeschieden ist. Indessen ist diese spezielle Annahme nicht einmal notwendig. Durch die Versuche von Moser und Waidele ist festgestellt, dass jede Veränderung der Oberfläche einer polierten Platte die Folge hat, dass sich an ihr niedergeschlagene Dämpfe in anderer Weise verdichten, als an unveränderten Stellen. Durch den Quecksilberdampf wird das unsichtbare Bild unter allen Umständen entwickelt werden, ob es aus metallischem Silber oder einem Subjodür besteht; auch ist bekannt, dass man durch andere Dämpfe gleichfalls Daguerrotypien entwickeln kann, wenn auch meist in vergänglicher Weise.

Auch die Entwicklung im nassen Kollodiumverfahren lässt sich auf Grund der Annahme erklären, dass in der belichteten Platte entsprechend der Lichtwirkung sich Silber, oder ein Stoff, welcher mit Silbernitrat metallisches Silber giebt, ausgeschieden hat. Bekanntlich übergiesst man zum Zwecke der Entwicklung die jodsilberhaltige, mit einem Überschuss von Silbernitrat bedeckte Kollodiumschicht mit einem Reduktionsmittel, Pyrogallol oder Eisenvitriol. Ein Gemenge von diesen Stoffen mit Silbernitrat scheidet allmählich Silber in Pulverform aus. Nach den Gesetzen, welche für die Ausscheidung fester Stoffe aus Flüssigkeiten gelten (I, 731), müssen sich die festen Theilchen besonders leicht dort aussondern, wo bereits derselbe Stoff im festen Zustande vorhanden ist. Somit wird durch die Entwicklung jedes unsichtbare Theilchen von metallischem Silber in dem Masse weitere Silbermengen um sich häufen, als solche sich aus dem Entwickler ausscheiden können.



Dass Teilchen von metallischem Silber in der That die Fähigkeit haben, Silber, welches sich eben aus Lösungen ausscheidet, auf sich zu verdichten, ist keinem Zweifel unterworfen. Denn wenn das entwickelte Bild zu schwach ist, verstärkt man es, indem man ein frisches Gemenge von Silbernitrat und dem Reduktionsmittel auf die Platte bringt. Dabei ist es für die Wirkung wesentlich, dass nichts von dem verbrauchten und durch Silberschlamm getrübbten Entwickler auf der Platte bleibt. Denn jedes Silberpartikelchen des Schlammes bildet einen Ansatzpunkt für die neue Ausscheidung und entzieht der Verstärkungsflüssigkeit das Silber, welches dem Bilde zu gute kommen soll. Durch die Verstärkung nimmt, entsprechend der dargelegten Theorie, die Grösse der Silberkörnchen, aus denen das Bild besteht, merklich zu<sup>1)</sup>.

Die vorstehend beschriebenen Erscheinungen spielen bei der Entwicklung eine Hauptrolle. Indessen ist durch einige Versuche wahrscheinlich gemacht, dass auch blosse Strukturveränderungen auf der Oberfläche der lichtempfindlichen Platten die Entstehung von Niederschlagsbildern veranlassen können.

Ziemlich verschieden von der Entwicklung der nassen Kollodiumplatten verläuft die der Bromsilbergelatineplatten. Der Überzug derselben besteht aus Gelatine, welcher Bromsilber in einem besonderen Zustande beigemischt ist. Die Entwicklung der belichteten Platten erfordert nur ein energisches Reduktionsmittel, ein Silberzusatz ist nicht nötig, denn es wird das Bromsilber der empfindlichen Schicht selbst reduziert. Indessen dürfte doch auch für diese Entwicklung der gleiche Gesichtspunkt massgebend sein. Durch die Belichtung ist metallisches Silber entstanden; das Reduktionsmittel wirkt nur langsam und wird dort, wo durch das Angrenzen eines Silberteilechens die Ausscheidung metallischen Silbers erleichtert und gefördert wird, am ehesten die Zersetzung hervorbringen. In der That fand Eder<sup>2)</sup>, dass eine nicht belichtete Bromsilbergelatineplatte unter dem Entwickler sich an den Stellen schwärzt, wo sie mit einem Stück metallischen Silbers berührt wird.

**8. Einfluss anderer Agenzien auf lichtempfindliche Silberverbindungen.** Wenn man auf eine lichtempfindliche Bromsilbergelatineschicht mit einem reinen Stift aus beliebigem hartem Material schreibt, so erlangen die gedruckten Stellen die Eigenschaft, sich im Entwickler zu schwärzen. Diese Eigentümlichkeit ist zuerst von Carey Lea etwa im Jahre 1871 beobachtet worden.

<sup>1)</sup> Eder, Handb. II, 29. Dasselbst findet sich die hierhergehörige Litteratur in grosser Vollständigkeit zusammengestellt.

<sup>2)</sup> Handb. II, 24.

Im Anschluss daran hat Carey Lea<sup>1)</sup> später lufttrockenes Chlorsilber zwischen blankem Platinblech einem kräftigen Druck von etwa 10000 Atmosphären ausgesetzt und es nach 24 Stunden vollständig geschwärzt gefunden. Das Platinblech war dabei gar nicht angegriffen. Die Farbe war nicht das gewöhnliche Schokoladebraun, sondern ein grünliches Schwarz. Ebenso verhält sich Brom- und auch Jodsilber, obwohl letzteres, wenn es mit einem Überschuss von Jodid gefällt wird (wie hier geschehen war), im Licht nicht geschwärzt wird.

Ebenso schwärzt sich Chlorsilber, wenn es in einem reinen Porzellanmörser gerieben wird, nach etwa 15 Minuten.

Auch durch Anwendung anderer Energieformen werden die Halogenverbindungen des Silbers entwickelbar gemacht. So erhält man schöne Lichtenbergsche Figuren, wenn man eine empfindliche Platte mit der Kugel einer Leidner Flasche berührt<sup>2)</sup>, und noch auf mancherlei anderen Wegen durch elektrische Entladungen. Chlorsilber wird ferner entwickelbar, wenn man es einige Zeit im Dunkeln am Rückflusskühler mit Wasser kocht<sup>3)</sup>. Ebenso wirkt Erwärmen auf Temperaturen über 108° auf Bromsilbergelatinepapier<sup>4)</sup>; dagegen brachte viertelstündiges Erwärmen auf 100° noch keine merkliche Einwirkung hervor.

Alle diese Erscheinungen sind von hohem Interesse und gewähren ein weites Gebiet für experimentelle Studien. Über ihre Theorie ist zur Zeit kaum noch etwas Gegründetes zu sagen.

9. **Sensibilatoren.** Reines Jodsilber, wie man es z. B. durch Behandeln eines Silberspiegels auf Glas mit Joddämpfen erhält, ist sehr wenig empfindlich gegen Lichtwirkungen und wird es erst dann, wenn man einen Stoff hinzubringt, welcher etwa freierwerdendes Jod chemisch binden kann. Bei der Daguerrotypie wirkt in diesem Sinne das unveränderte metallische Silber der Platte, beim nassen Kollodiumverfahren das überschüssige Silbernitrat, beim Bromsilbergelatineverfahren die Gelatine. Es liegt hier eine Wirkung der sogenannten „prädisponierenden“ Verwandtschaft vor: ein chemischer Vorgang vollzieht sich leichter, wenn eine oder mehrere der dabei erzeugten Stoffe andere Substanzen vorfinden, mit denen sie sich chemisch vereinigen können.

Die Bedeutung dieser prädisponierenden Stoffe für die Empfindlichkeit des photographischen Vorganges hat H. W. Vogel<sup>5)</sup> hervorgehoben,

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 34, 46. 1892.

<sup>2)</sup> E. v. Gothard, Eders Jahrb. der Photographie 1889, 111.

<sup>3)</sup> Guntz, C. r. 113, 72. 1891.

<sup>4)</sup> Carey Lea, Phil. Mag. (5) 31, 324. 1891.

<sup>5)</sup> Lehrb. d. Photogr. S. 53. Berlin, 1870.

indem er nachwies, dass all die zahlreichen Stoffe, welche eine gewaschene und dadurch unempfindlich gewordene Jodsilberschicht wieder empfindlich machen, wie Ferrocyankalium, Tannin, Gallussäure u. s. w., die Eigenschaften gemeinsam besitzen, freies Jod zu binden.

Verschieden von dieser Art der Sensibilierung scheint die zu sein, welche eine mit Jod behandelte Daguerrotypplatte erfährt, wenn man sie hernach mit Brom räuchert. Es ist möglich, dass in diesem Fall eine optische Sensibilierung (S. 1059) eintritt, da die stahlblaue Jodsilberschicht durch das Bromieren gelb wird und dadurch mehr von den Strahlen absorbiert, welche Jodsilber zersetzen.

**10. Unmittelbare Wiedergabe der Farben.** Die Beobachtung, dass lichtempfindliche Stoffe zuweilen im farbigen Lichte übereinstimmende Farben annehmen, ist von Seebeck zumeist gemacht worden. Später hat Herschel<sup>1)</sup> dieselbe Erscheinung, die er an mit Chlorsilber präpariertem Papier beobachtete, eingehender untersucht, und endlich hat E. Becquerel sehr eingehend die Umstände, unter welchen solche Bilder erhalten werden, studiert. Er bestätigte<sup>2)</sup>, dass gewaschenes und auf Papier ausgebreitetes Chlorsilber die erwähnte Eigenschaft zeigt; viel bessere Bilder aber erhält man, wenn man eine Silberplatte mit einer Schicht Chlorsilber überzieht. Bei seinen ersten Versuchen benutzte er dazu Chlorwasser; später<sup>3)</sup> giebt er an, dass man bessere Resultate erhält, wenn man die Platten mit dem Kohlepol zweier schwach geladener Bunsenelemente verbindet und in verdünnte Salzsäure (125 ccm käufliche Säure auf 1 l Wasser) eintaucht. Der Strom bleibt so lange geschlossen, bis das Rotviolett zweiter Ordnung erscheint, wozu etwa eine Minute gehört. Die schönsten Bilder erhält man, wenn man eine so vorbereitete Platte vorsichtig erwärmt, bis ihre Oberfläche holzfarben geworden ist; sicher erreicht man diesen Zustand, wenn man einige Minuten lang die Temperatur von 100° einwirken lässt<sup>4)</sup>.

Die auf solchen Platten erhaltenen Abbildungen entsprechen im übrigen ganz den Regeln, welchen photographische Bilder unterworfen sind, indem es eine günstigste Intensität der Lichtwirkung giebt, über welche hinaus das Bild zunehmend schlechter wird. Ein Mittel, sie zu fixieren, hat sich nicht entdecken lassen.

Was die Erklärung der merkwürdigen Erscheinung anlangt, so erwägt Becquerel, ob nicht die Lichtschwingungen den Molekeln des

<sup>1)</sup> Athenaeum 1839, No. 621.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (3) 22, 451. 1848.

<sup>3)</sup> A. ch. ph. (3) 25, 447. 1849.

<sup>4)</sup> Vgl. auch A. ch. ph. (3) 42, 81. 1854.

Chlorsilbers bei der Zerlegung isochrone Bewegungen mitteilen, welche bestehen bleiben, und von dem diffusen Licht, welches auf sie fällt, die entsprechenden Strahlen besonders leicht reflektieren. Doch macht er sich selbst den Einwand, dass bei anderen lichtempfindlichen Stoffen derartige Erscheinungen nicht eintreten.

Die Theorie der Heliochromie ist von Zenker<sup>1)</sup> gegeben worden, indem er die Annahme machte, dass zwischen dem einfallenden und dem zurückgeworfenen Licht sich stehende Wellen ausbilden, welche an den Wellenbäuchen Silberausscheidung veranlassen. Es entstehen dadurch parallele Schichten in der Entfernung einer halben Wellenlänge, welche durch Interferenz aus dem einfallenden weissen Licht, in welchem man das Bild betrachtet, dieselbe Farbe reflektieren. Nachdem es Wiener<sup>2)</sup> gelungen war, das Zustandekommen derartiger stehender Lichtwellen experimentell nachzuweisen, hat G. Lippmann<sup>3)</sup> die Theorie von Zenker bestätigt, indem er eine lichtempfindliche Platte mit möglichst durchsichtiger Schicht durch eine dahinterliegende Quecksilberschicht mit einem Spiegel versah und dem Spektrum aussetzte. Nach dem Entwickeln und Fixieren fanden sich mehrere von den Spektralfarben abgebildet, doch bedürfen, der Empfindlichkeit entsprechend die verschiedenen Farben sehr verschiedener Belichtungsdauer.

In jüngster Zeit hat Lippmann angegeben<sup>4)</sup>, dass man mittels Kaliumchromat enthaltender Schichten von Gelatine oder Eiweiss gleichfalls die Spektralfarben abbilden kann.

**11. Eisen-, Uran- und Chromverbindungen.** Bereits bei Gelegenheit der Aktinometrie ist auf die Lichtempfindlichkeit der höheren Oxydationsstufen der vorgenannten Metalle bei Gegenwart oxydierbarer organischer Verbindungen hingewiesen worden. In der Folge hat dieselbe vielfältige Anwendung zu photographischen Druck- und Kopiermethoden gefunden, welche namentlich von Poitevin<sup>5)</sup> ausgebildet wurden.

Die Art der Benutzung der erwähnten Reduktionserscheinungen ist von dem vorliegenden Zwecke abhängig. Handelt es sich darum, Zeichnungen zu kopieren, so kann man Papier mit oxalsaurem oder weinsaurem Eisenoxyd tränken; nach der Belichtung enthalten die geschützten Stellen noch Eisenoxyd, die belichteten Oxydul. Bei der Behandlung mit Ferridcyankalium färben sich die letzteren Stellen blau, indem sich

---

<sup>1)</sup> Zenker, Die Photochemie. 1868.

<sup>2)</sup> Wied. 40, 202. 1890.

<sup>3)</sup> C. r. 112, 274. 1891.

<sup>4)</sup> C. r. 115, 575. 1892.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (3) 62, 192. 1861; ib. (5) 10, 525. 1877.

Berlinerblau bildet, während das Oxyd nicht verändert wird. Behandelt man dagegen das Bild mit Jodkaliumlösung, so werden die geschützten Stellen braun durch ausgeschiedenes Jod. Diesen beiden Typen entsprechend sind zahllose andere Methoden angegeben worden.

Uranverbindungen haben wegen ihres hohen Preises keine erhebliche Anwendung gefunden. Dagegen nimmt die Chromsäure eine sehr wichtige Stelle in der photographischen Praxis ein. Die typische Erscheinung ist die, dass ein Gemenge von Leim und Kaliumbichromat im Licht unlöslich wird. Der chemische Vorgang hierbei ist von J. M. Eder<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden; es wird die Chromsäure zu Sesquioxid reduziert, welches mit Leim eine unlösliche Verbindung bildet. Man kann den Vorgang so benutzen, dass man dem Leim einen Farbstoff zusetzt und das belichtete Bild mit heissem Wasser wäscht; der nichtbelichtete Chromatleim geht in Lösung, und die Farbe wird an den entsprechenden Stellen entfernt, während sie an den belichteten Stellen bleibt.

Ferner kann man die belichtete Platte mit kaltem Wasser behandeln, wodurch der nicht belichtete Leim aufquillt. Es entsteht eine Reliefplatte; welche man in Gyps, Guttapercha oder Metall abklatschen und zum Druck verwerten kann. Auch erlangt der unlöslich gewordene Leim die Eigenschaft, fette Druckerschwärze anzunehmen, während der lösliche dieselbe nach dem Behandeln der Platte mit angesäuertem Wasser abstösst. Man kann daher von einer solchen Platte wie von einem lithographischen Steine drucken.

Diese Andeutungen mögen genügen, um von der Mannigfaltigkeit derartiger Methoden ein Bild zu geben. Die wissenschaftliche Ausbeute auf diesem Gebiete ist sehr gering; es fehlt beinahe völlig an Versuchen, gesetzmässige Beziehungen zwischen der Lichtempfindlichkeit und den übrigen Eigenschaften der Stoffe aufzusuchen. Dass derartige Untersuchungen zu interessanten Ergebnissen führen werden, ist aus einigen von Jodin<sup>2)</sup> veröffentlichten Experimenten ersichtlich, wenn dieselben auch die angedeuteten Fragen nur flüchtig streifen. Es ergab sich, dass die Lichtempfindlichkeit von Gemengen aus Eisenchlorid und Oxalsäure um so grösser ist, je verdünnter die Lösung ist. Ein Überschuss von Oxalsäure steigert die Empfindlichkeit, ein Überschuss von Eisenchlorid setzt sie stark herunter, ebenso ein Zusatz von Weinsäure. Der Autor hat nicht versucht, eine Erklärung für diese Beobachtungen zu finden; auch würde eine solche erst auf viel breiterer

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 14, 294. 1879.

<sup>2)</sup> A. ch. ph. (5) 27, 426. 1882.

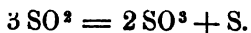
experimenteller Grundlage möglich sein. Die Versuche von J. M. Eder<sup>1)</sup> über die Lichtempfindlichkeit verschiedener Eisenoxydsalze und anderer Stoffe<sup>2)</sup> ermöglichen auch noch nicht, ein Urteil über die massgebenden Einflüsse zu gewinnen.

Ausser den genannten Stoffen sind noch zahlreiche andere, namentlich Verbindungen von Schwermetallen, lichtempfindlich. Ich verzichte hier auf die Aufzählung derselben, da eine sehr vollständige Zusammenstellung von J. M. Eder an einem leicht zugänglichen Orte<sup>3)</sup> gegeben ist.

**12. Lichtempfindliche Gase und Dämpfe.** Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Absorption und Emission strahlender Energie durch Gase beobachtete J. Tyndall eine photochemische Erscheinung besonderer Art<sup>4)</sup>. Als er den durch eine Linse konvergent gemachten Lichtkegel einer elektrischen Bogenlampe durch eine Röhre sandte, welche Dampf von Amylnitrit enthielt, erschien alsbald der Kegel der Strahlen leuchtend; das Amylnitrit wurde zersetzt, und die Zersetzungsprodukte schlugen sich in Form eines Nebels nieder. Dies geschah nicht, wenn das Licht vorher durch eine Schicht von flüssigem Amylnitrit gegangen war. Wurde Chlorwasserstoff zu dem Amylnitrit zugesetzt, so war das Gemenge viel lichtempfindlicher. Die gleiche Lichtempfindlichkeit zeigen die Dämpfe vieler anderer organischer Stoffe.

Auf die interessanten physikalischen Erscheinungen einzugehen, welche den Vorgang begleiten, ist hier nicht der Ort; die chemischen Prozesse als solche sind von Tyndall nicht studiert worden. Etwas eingehendere Mitteilungen über die letzteren sind von Morren<sup>5)</sup> gemacht worden. Dieser stellte seine Versuche mit dem intensiven Sonnenlichte an, welches ihm unter dem monatelang wolkenfreien Himmel der Provence zu Gebote stand.

Als besonders lichtempfindlich erwies sich das Schwefeldioxyd, welches im Lichte in Schwefel und Schwefeltrioxyd zerfällt



Die Reaktion ist mit Wärmebindung verknüpft, selbst wenn man den Schwefel, welcher zuerst unzweifelhaft gasförmig ausgeschieden wird, als fest in Rechnung bringt; dieselbe beträgt — 56 K. Es knüpft sich einiges Interesse an diese Thatsache, da sie sich der Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen anreihet.

<sup>1)</sup> Wien. Monatsh. 1, 755. 1880.

<sup>2)</sup> Wien. Ak. Ber. 92, 340. 1884.

<sup>3)</sup> Neues Handwörterb. d. Chemie, herausgegeben von H. v. Fehling u. C. Hell, Bd. 4, S. 113. 1882.

<sup>4)</sup> Tyndall, die Wärme. Braunschweig, 1871. S. 626 ff.

<sup>5)</sup> A. ch. ph. (4) 21, 323. 1870.

13. **Oxydierende und reduzierende Strahlen.** Seiner Gewohnheit gemäss, überall „Polaritäten“ zu sehen, hat Ritter, der Entdecker der ultravioletten Strahlen, dem brechbaren Ende des Spektrums reduzierende, dem weniger brechbaren oxydierenden Wirkungen zugeschrieben. Die Idee wurde bald als unzulänglich verlassen. Erst 1877 wurde sie wieder von P. Chastaing<sup>1)</sup> aufgenommen, welcher auf Grundlage einer grossen Zahl von Versuchen, die zum Teil sehr zweifelhafter Natur sind, zu folgenden Schlüssen gelangte:

a) Die chemische Wirkung des Spektrums auf binäre Verbindungen und auf Salze ist reduzierend im Violett, oxydierend im Rot; die letztere Wirkung ist die kleinere.

b) Die chemische Wirkung des Spektrums auf organische Verbindungen ist eine oxydierende und nimmt vom Rot bis zum Violett progressiv zu.

c) Die Wirkung auf Gemenge von Salzen und organischen Stoffen ist die Summe der Teilwirkungen.

Gegen diese Sätze lassen sich ernstliche Bedenken erheben und sind auch von H. W. Vogel<sup>2)</sup> erhoben worden. Die reduzierende Wirkung auf Silbersalze erstreckt sich unter Umständen bis in das Ultrarot, wo nach Chastaing Oxydation stattfinden musste. Guajak wird durch violette Strahlen unter Oxydation gebläut, durch rote unter Reduktion gelb gefärbt, entgegengesetzt den Aufstellungen von Chastaing. Ich übergehe eine Reihe weiterer Einwände, da aus allgemeinen Gründen die obengenannten Sätze unhaltbar sind. Die chemischen Änderungen durch das Licht lassen sich nicht einfach unter Oxydation und Reduktion subsumieren, da der Sauerstoff keineswegs überall eine Rolle spielt, und andererseits ist die Annahme, dass die künstliche Scheidung der Stoffe in organische und anorganische, welche aus wesentlich didaktischen Gründen gemacht ist, ein entgegengesetztes photochemisches Verhalten bedingt, unwissenschaftlich. Es wird nicht schwer halten, nachzuweisen, dass sauerstoffreiche organische Stoffe, z. B. Nitroverbindungen, wenn sie lichtempfindlich sind, reduziert werden. Der Vorgang hängt qualitativ nicht von der Farbe des Lichtes, sondern von der chemischen Beschaffenheit des lichtempfindlichen Stoffes ab.

14. **Einfluss des Lichtes auf die Bildung isomerer Verbindungen.** Es ist lange bekannt, dass Wirkungen derselben Art, wie beim Chlorwasserstoffknallgase, bei der Belichtung zahlreicher anderer Gasgemenge eintreten, welche Chlor neben anderen, durch Chlor angreifbaren Gasen

<sup>1)</sup> A. ch. ph. (5) 9, 145. 1877.

<sup>2)</sup> Photogr. Mitteil. 15, 45. 1879.

enthalten. Ebenso wird die Einwirkung des Chlors und der anderen Halogene auf flüssige Verbindungen durch Licht sehr befördert.

Von J. Schramm<sup>1)</sup> sind weitere Beobachtungen gemacht worden, welche eine wesentliche Verschiedenheit in der Einwirkung der Halogene auf Kohlenwasserstoffe ergeben haben, je nachdem sie im Lichte oder in der Dunkelheit erfolgt. Wird Brom und Toluol zusammengebracht, so bildet sich im zerstreuten Licht wie in völliger Dunkelheit ein Gemenge von o- und p-Bromtoluol,  $C^6H^4Br.CH^3$ . Im unmittelbaren Sonnenlichte entsteht dagegen ausschliesslich Benzylbromid,  $C^6H^5.CH^2Br$ . Dieser Unterschied ist allgemein: während bei völligem oder teilweisem Lichtabschluss das Brom in den Benzolkern tritt, bedingt der Einfluss des Sonnenlichtes, dass die Substitution in der Seitenkette erfolgt. Diese Beziehung wurde an einer ganzen Reihe von Alkylbenzolen geprüft und bestätigt gefunden. Nach der von Beilstein angegebenen Regel ist derselbe Unterschied vorhanden, je nachdem man die Substitution in der kalten Flüssigkeit oder im Dampfe des siedenden Kohlenwasserstoffs vornimmt, das Sonnenlicht wirkt in letzterem Sinne.

In einer gemeinsam mit Zakrewski<sup>2)</sup> veröffentlichten Arbeit hat Schramm festgestellt, welche Strahlen hierbei am wirksamsten sind, und entgegen den Erwartungen gefunden, dass nicht die blauen und violetten Strahlen am wirksamsten sind, sondern die gelben und grünen. Versuche mit Brom in Toluol, Äthylbenzol und Metaxylol ergeben im Spektrum die stärkste Wirkung im Gelb und Grün, zwischen den Linien D und E, und zwar verhielten sich alle drei Kohlenwasserstoffe annähernd gleich. Die Kurve der chemischen Wirkung stimmt daher keineswegs, wie man vermuten sollte, mit der der optischen Extinktion des Broms überein.

Einen weiteren, sehr merkwürdigen Einfluss der Belichtung auf die Bildung isomerer Verbindungen hat J. Wislicenus<sup>3)</sup> beobachtet. Den beiden isomeren ungesättigten Verbindungen Angelika- und Tiglinsäure entsprechen zwei Bromadditionsprodukte von verschiedenen Eigenschaften, von denen das Dibromür der Tiglinsäure viel beständiger ist, als das der Angelikasäure. Durch bestimmte Vorsichtsmassregeln (Arbeiten im Dunkeln, Zusatz der Säure zum Brom statt umgekehrt) kann man aus den Säuren die nahezu reinen Dibromüre erhalten; lässt man dagegen den Vorgang im hellen Sonnenlichte stattfinden, so bilden sich aus

<sup>1)</sup> B. 18, 350. 606. 1272. 1885; 19, 212. 1886. Monatsh. 8, 101. 1887; ib. 9, 842. 1888.

<sup>2)</sup> Monatsh. 8, 299. 1887; Wien. Ak. Ber. 96, 8. 1887.

<sup>3)</sup> L. A. 272, 55. 1892.



Tiglinsäure geringe Mengen von Angelikasäuredibromür, während umgekehrt aus Angelikasäure sehr bedeutende Mengen von Tiglinsäuredibromür entstehen. Es scheint, als wenn bei einem Verhältnis der beiden Bromüre wie 1:9 ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, welcher unter dem Einflusse des Sonnenlichts von beiden Seiten her erreicht wird, während im Dunklen das „normale“ Produkt entsteht.

15. Die **Energieänderung beim photochemischen Vorgang.** Es ist schon in den einleitenden Bemerkungen erwähnt worden, dass die unter dem Einflusse des Lichtes verlaufenden chemischen Vorgänge zwar meist Energie entbinden, dass aber einige von ihnen, wie die Kohlenstoffassimilation in den Pflanzen und die Zerlegung des Chlorsilbers, auch unter Energieaufnahme erfolgen. Nach den oben dargelegten Betrachtungen erscheint der letztere Fall als der normale. Durch die Lichtwirkung wird unter allen Umständen in erster Linie eine Arbeit geleistet, durch welche die Stoffe aus ihrem früheren Zustande in einen anderen gebracht werden, welcher mehr Energie enthält. Ob die Stoffe in diesem Zustande verbleiben oder sich von ihnen aus unter Wärmeentwicklung in ganz neuer Weise anordnen, ist ganz sekundär und hat mit dem Wesen der Lichtwirkung nichts zu thun.

Man begeht häufig den Irrtum, den Zustand solcher Verbindungen, die sich leicht und unter Wärmeentwicklung in andere verwandeln, den eines labilen Gleichgewichts zu nennen. Aber Chlorknallgas, oder gar gewöhnliches Knallgas befindet sich keineswegs in einem Zustande, zu dessen Änderung der geringste Einfluss genügt, wie der Begriff des labilen Gleichgewichts es verlangt. Vielmehr vertragen diese Stoffe ziemlich starke Temperaturerhöhungen, ohne sich zu ändern, und erst wenn diese ein gewisses Mass überschreiten, setzen sie sich zu Chlorwasserstoff, resp. Wasser um. Dass die dabei freiwerdende Wärme genügt, um unter Umständen an den Nachbartheilchen dieselbe Arbeit zu leisten, und so die Verbindung der gesamten Masse zu veranlassen, ändert nichts an der Notwendigkeit der Arbeitsleistung überhaupt.

Das Gleichgewicht solcher Stoffe ist also keineswegs ein labiles, sondern ein stabiles. Aber es sind ausser dem vorhandenen stabilen Gleichgewicht noch andere Anordnungen der Atome möglich, welche gleichfalls stabil sind, und wenn die Atome ihre erste Gleichgewichtslage um ein Bestimmtes überschritten haben, kann die zweite Anordnung Platz greifen. Es handelt sich daher um die früher (S. 516) charakterisierten metastabilen Zustände. Man kann sich die Verhältnisse unter dem Bilde eines parallelepipedischen Blockes veranschaulichen. Steht derselbe auf seiner Stirnfläche, so befindet er sich

in einem stabilen Gleichgewicht, denn nach einer geringen Verrückung nimmt er seine frühere Lage wieder ein, wenn man ihn frei lässt. Überschreitet aber die Verrückung ein gewisses Mass, so fällt er auf die Seite und nimmt eine zweite Gleichgewichtslage ein. Dabei kann die gesamte Energieänderung sowohl positiv wie negativ sein, je nachdem der Schwerpunkt in der zweiten Lage tiefer oder höher ist, als in der ersten; in jedem Falle aber ist ein Arbeitsaufwand erforderlich, um ihn aus dem stabilen Gleichgewicht in das labile (wo er auf der Kante steht) zu bringen, und alsdann giebt er bis zur Annahme des zweiten stabilen Gleichgewichts wiederum eine bestimmte Arbeitsmenge aus.

Die photochemische Wirkung besteht nun eben darin, die Stoffe aus einem metastabilen Zustande, den sie einnehmen, in einen labilen zu bringen, so dass sie sich in den zweiten stabilen begeben können; welches Zeichen dabei die Gesamtänderung der Energie hat, kommt nicht in Betracht, da jedenfalls zunächst den Stoffen Energie zugeführt werden muss.

Auf diese Weise wird es auch erklärlich, dass man photochemische Intensitäten mit Chlorknallgas messen kann. Befände sich dieses wirklich in einem labilen Gleichgewichte, so müsste die geringste Lichtwirkung sofort sämtliches Gas in Chlorwasserstoff verwandeln. Ist aber eine vorgängige Arbeit erforderlich, um das Chlor in einen verbindungs-fähigen Zustand zu bringen, d. h. aus seinem stabilen Gleichgewicht zu entfernen, so muss die Menge der Salzsäure, die sich bilden kann, notwendig der aufgewendeten Arbeit, dem Produkt aus Intensität und Dauer der Lichtwirkung, proportional sein, wie es der Versuch thatsächlich gezeigt hat.



## Autoren-Register.

- Abria 60, 103, 125.  
 Acworth 1060.  
 Aldini 520.  
 Allain-Le-Canu 460.  
 Ampère 1011.  
 André 151, 258, 265, 270,  
     274, 312, 313, 327, 328,  
     342, 343, 368, 444, 452.  
 Andrews 58, 59, 61, 87, 89, 97,  
     109, 110, 121, 154, 155,  
     160, 164, 165, 172—174,  
     176, 218, 223, 225, 228,  
     233, 239, 243, 249, 250,  
     252, 258, 259, 261, 268,  
     273, 275, 279, 290, 291,  
     296—300, 302, 310—313,  
     315, 319, 320, 324, 331,  
     337, 341, 344, 346, 348,  
     350, 365, 376, 391, 392,  
     432, 966.  
 Armstrong 379.  
 Arrhenius 202, 541, 547, 548,  
     550, 631, 643, 644, 647  
     —650, 652, 655, 657, 659,  
     660, 666, 667, 699—701,  
     703, 709, 710, 805, 911,  
     947, 1043, 1044.  
 Arrott 885.  
 Asch 521.  
 Ascherson 1057.  
 Ayrton 553.  
  
 Bach 151, 153, 798.  
 Baeyer 1067.  
 Baille 281.  
 Baker 1077.  
 Bancroft 886, 888—891.  
 Barth 725, 735—737, 739,  
     744—746, 749, 772.  
 Bartoli 970, 1008.  
 Barus 629.  
 Beccaria 518.  
 Becquerel 545, 624, 642,  
     837, 1026, 1027, 1041,  
     1060, 1064, 1081.  
 Beetz 545, 624, 637, 778,  
     894, 895, 897.  
 Bein 602, 604, 605.  
 Beketow 233.  
 Bender 702.  
 Berget 942.  
 Bergmann 781.  
 Berthelot 30, 64—68, 73, 79,  
     80, 84, 86—89, 91—94,  
     97, 98, 101—105, 107—  
     112, 114—119, 122—124,  
     126—131, 137, 139, 140,  
     142—146, 148—153, 159  
     —162, 164, 165, 168,  
     169, 171—178, 185, 194,  
     195, 218, 216—218, 220  
     —223, 225—237, 239,  
     241—243, 245, 246, 248  
     —253, 255—263, 265, 267  
     —269, 272, 280, 282, 284,  
     288—290, 292, 293, 299,  
     301, 302, 304, 313, 321,  
     322, 326, 329, 330, 333,  
     335—337, 342—344, 350,  
     361—363, 365, 366, 368,  
     369, 371, 373—378, 383,  
     384, 386—390, 393, 394,  
     397, 398, 400—404, 406,  
     408, 409, 412, 415—424,  
     426—428, 430—435, 437,  
     439—442, 444, 445, 448,  
     450—452, 454—456, 458,  
     460—470, 512, 974.  
 Berthollet 781, 1029.  
 Berzelius 515, 522, 524,  
     525, 530—532, 585, 804,  
     806, 873, 993.  
 Bessel 7.  
 Bettendorf 161.  
 Bichat 840, 842, 934.  
 Biot 1027.  
 Black 471.  
 Le Blanc 944, 973, 974, 984,  
     986, 995, 1000, 1001.  
 Blarez 267.  
 Bleekrode 776.  
 Blondlot 840, 842, 934.  
 Bock 735, 744, 772.  
 Bodisko 254.  
 Bohr 33.  
 Boltzmann 96, 113, 147,  
     1008.  
 Bosscha 554, 555.  
 Bouchardat 468.  
 Bouchotte 702.  
 Bouty 627, 628, 701, 702,  
     706, 713, 949—951, 958.  
 Boyle 53.  
 Boys 623.  
 Braun 556, 711, 822, 823,  
     865, 872, 875, 946.  
 Bredig 676, 677, 681.  
 Brown 911, 1005.  
 Brühl 379, 448.  
 Bucholz 825.  
 Budde 592, 718, 1081, 1044.  
 Buff, 543, 582, 588 778.  
 Buignet 392.  
 Bunsen 96, 98, 99, 165, 995,  
     1028, 1030, 1034, 1036—  
     1040, 1046, 1048—1052,  
     1054, 1055, 1058, 1061  
     —1064, 1075, 1076.  
 Burnett 1081.  
 Bussy 392.  
 Bystrom 355.  
  
 Carlisle 522.  
 Carnot 44, 45, 471, 472, 475,  
     476, 477, 484 808.  
 Cavendish 518.  
 Cazeuue 468.  
 Chaperon 631.  
 Chappuis 122, 171, 383, 431.  
 Chastaing 1085.  
 Le Chatelier 50, 93, 100,  
     101, 139, 171, 508.  
 Chodnew 60, 234, 239, 243,  
     249, 258, 276.  
 Chrustschow 411, 412, 823,  
     951.  
 Clamician 801.  
 Clapeyron 477, 484.  
 Clark 813, 815.  
 Clausius 45, 472, 477—479,  
     484, 492, 586—538, 541,  
     550, 920, 1011.  
 Clifton 533, 992.

- Cloez 1026, 1069.  
 Colson 443, 466, 470.  
 des Coudres 866.  
 Coulomb 566.  
 Crafts 113.  
 Crawford 53.  
 Cruikshank 522.  
 Curtius 153.  
 Czapski 557, 822.  
 Daguerre 1026.  
 Dalton 87.  
 Daniell 532, 533, 542, 586,  
 593, 594, 614, 817, 993.  
 Daubeny 1026, 1027, 1068.  
 Davy 39, 54, 87, 471, 522,  
 523, 534, 593, 804.  
 Deimann 519.  
 Desains 96.  
 Despretz 53, 54, 87, 97,  
 154, 172, 296, 310, 348.  
 van Deventer 215, 962.  
 Deville 99, 125, 147, 153.  
 Dewar 94, 1041.  
 Dieffenbach 379, 380.  
 Ditte 155, 169, 273, 274, 316.  
 Dixon 1063.  
 Draper 922, 1026—1029,  
 1033, 1034, 1046, 1057,  
 1061, 1068—1070, 1073,  
 1075.  
 Dubois-Reymond 836.  
 Dufour 1031.  
 Duhem 147.  
 Dulong 53—56, 62, 64, 87, 97,  
 121, 141, 165, 171, 172,  
 174, 296, 305, 307, 310,  
 319, 324, 348, 362, 375,  
 392, 417, 431.  
 Dupré 392.  
 Eder 1025, 1032, 1033, 1059,  
 1060, 1067, 1079, 1083,  
 1084.  
 Edison 922.  
 Edler 1032.  
 Edlund 917, 918, 920.  
 Engel 162.  
 Engelmann 1071, 1072, 1074.  
 Erman 922, 981.  
 Fabre 133, 134, 137, 227,  
 242, 251, 255, 267, 271,  
 292, 303, 306, 309, 315,  
 316, 319, 323, 330, 337,  
 340, 345.  
 Fabroni 521.  
 Faraday 522, 525—531, 542,  
 580, 581, 583, 584, 585,  
 773—775, 804, 967, 968,  
 1011.  
 Favre 60, 64, 86, 87, 97, 101  
 —103, 105, 106, 110, 111,  
 113, 114, 119—122, 124—  
 127, 135, 136, 139—142,  
 154, 155, 157, 159, 160,  
 162—164, 170, 172—174,  
 176, 180, 204, 216, 218,  
 220—223, 225, 226, 228  
 —231, 233, 234, 236, 239,  
 241—243, 245, 248—250,  
 252, 258, 260—263, 265,  
 266—269, 271—273, 275,  
 276, 279, 283, 284, 290,  
 291, 296, 299, 302, 306,  
 308—311, 315, 318—320,  
 323, 334, 335, 337, 341,  
 344, 346, 362, 363, 375,  
 377, 391, 392, 394, 395,  
 400, 403, 417, 422—424,  
 430, 450, 577—579, 1075,  
 1076.  
 Fechner 836.  
 Fery 281.  
 Fitzpatrick 706.  
 Fogh 337, 345, 445, 452.  
 de Forcrand 238, 256, 392—  
 394, 396, 407, 408, 429, 430.  
 Fordos 130, 153.  
 Fourier 2, 1020.  
 Fousereau 628, 712, 713.  
 Frankland 88, 221, 368.  
 Fresnel 1049.  
 Freudenberg 983.  
 Fritzsche 250.  
 Fuchs 626, 971.  
 Galilei 7, 10, 15, 25.  
 Galitzin 1008, 1010.  
 Galvani 519, 520, 521, 564.  
 Gautherot 972.  
 Gay 150, 304.  
 Gay-Lussac 781, 1029.  
 Gelis 130, 153.  
 Gerboin 922.  
 Gerland 553, 840.  
 Gibbs, J. W., 45, 504, 556,  
 809, 818, 823, 865, 964.  
 Gilbault 865.  
 Gill 958.  
 Gmelin 593.  
 Gockel 557, 822, 823, 952,  
 961.  
 Gore 775, 867.  
 von Gothard 1080.  
 Gottlieb 398.  
 Gouy 814, 815, 926, 941,  
 942, 1042.  
 Graetz 716, 717.  
 Graham 59, 89, 125, 225,  
 226, 228, 229, 239, 241,  
 242, 249, 252, 276, 287,  
 288, 302, 315, 987.  
 Grassi 60, 97, 172, 174,  
 375, 391, 392.  
 Gratiolet 1026, 1069.  
 Gray 583.  
 Gren 520.  
 Grimer 378.  
 Griveaux 1043.  
 Grottrian 637, 699, 768, 769,  
 772.  
 Grotthuss 534, 550, 581, 593,  
 783.  
 Grove 894, 991, 1042.  
 Gubkin 967.  
 Guntz, 118, 166, 167, 200,  
 223, 237, 250, 260, 266,  
 270, 275, 336, 344, 411,  
 413, 446, 1077, 1080.  
 Guthrie 623.  
 Haller 411, 468.  
 Hammerl 170, 174, 178,  
 247.  
 Hampe 777, 778.  
 Hankel 553, 624, 636, 813,  
 840, 1042, 1046, 1049.  
 Hansen 1066.  
 Hartog 251, 279.  
 Hautefeuille 120, 134, 148,  
 169, 177, 178, 294, 304.  
 Heen, de 164, 391, 392.  
 Heim 710.  
 Helm 24, 44, 45, 46, 49.  
 Helmholtz 10, 43, 60, 472,  
 524, 554, 556, 804, 809,  
 817, 818, 822—825, 828,  
 831—833, 841, 852, 854,  
 922, 928—930, 933—935,  
 937, 939, 949, 964, 1024.  
 Henry 378, 395, 922.  
 Hermann 379.  
 Herschel 922, 1081.  
 Hertz 1011.  
 Hess 54—62, 64, 66, 73, 77,  
 96, 97, 121, 123—125,  
 145, 179, 180, 216, 228,  
 249, 252, 268, 269, 271,  
 310, 311, 315, 362.  
 Hisinger 524, 993.  
 Hitchcock 1077.  
 Hittorf 534, 542—545, 586,  
 597, 602—605, 614, 616,  
 618, 620, 664, 674, 792, 993.  
 Hoff, van't 655, 659, 660, 666,  
 667, 670, 802, 829, 963.  
 Hollmann 93.  
 Horsford 624.  
 Humboldt 521.

- Jacobi 874.  
 Jahn 401, 408, 409, 557, 579, 823, 958, 1004.  
 Jcilius 917.  
 Jegerow 1041.  
 Ingenhous 1026, 1066, 1067.  
 Joannis 215, 216, 230, 231, 232, 432—434, 436, 438, 439.  
 Jodin 1083.  
 Joly 244, 262, 267.  
 Joule 10, 40, 60, 472, 554, 572, 991.  
 Jsambert 269, 311, 335.  
 Julius 1024.  
 Jungfleisch 114, 159, 412.  
 Kablukoff 705.  
 Kekulé 447.  
 Kirchhoff 64, 79, 219, 1010.  
 Kirmis 605.  
 Kistiakowsky 600, 605.  
 Klein 702.  
 Koch 922, 982.  
 König 937.  
 Kohlrausch, F. 545—547, 580, 582, 585, 622, 625, 626, 628, 631, 632, 637—645, 647, 650, 651, 666, 667, 672, 674, 676, 695, 698, 710, 718, 720—722, 725, 727, 729—738, 740—743, 745, 746, 749, 750, 752—762, 767, 770—772, 840, 929, 990, 993.  
 Kohlrausch, R. 584.  
 Kohlrausch, W. 582, 585, 718, 777.  
 Kolbe 1005.  
 Konowalow 133.  
 Koosen 991.  
 Kopp 123, 165, 226.  
 Krannhals 723, 732, 733, 737, 739, 742, 746, 747, 759, 760, 762, 772.  
 Krouchkoll 922, 926.  
 Kuschel 605.  
 Laar, van 801.  
 Landolt 662.  
 Langbein 445, 455.  
 Laplace 53, 54, 64, 66, 154, 171, 363, 417.  
 Larmor 568.  
 Laurie 908.  
 Lavoisier 53, 54, 64, 65, 154, 171, 363, 417.  
 Lea, Carey 1059, 1079, 1080.  
 Lebedew 1008.  
 Leeds 1034.  
 Lemoine 1038.  
 Lenz 600, 605, 618, 619, 624, 638, 639, 708.  
 Liebig 331, 532, 586, 1067.  
 Lindeck 907.  
 Lippmann 626, 627, 785, 810, 813, 922, 923, 925, 927, 930, 931, 940, 943, 1082.  
 Lodge 553, 592, 719, 720, 909, 910.  
 Loeb 600, 601, 604, 605, 675.  
 Lommel 1070.  
 Lossen 150.  
 Luginin 103, 160, 161, 195, 243, 363, 366, 367, 375, 378, 393—396, 403—406, 408, 410, 413—415, 419, 422, 424—427, 429, 443, 450, 453, 455, 458, 461—463, 468.  
 Macaluso 895.  
 Mac-Gregor 799.  
 Mach 45.  
 Magnus 543, 615, 642.  
 Mai 1043.  
 Malaguti 1027, 1046.  
 Malbot 376.  
 Mallard 93, 100, 101, 125, 139, 171.  
 Margottet 323.  
 Marignac 91, 274, 311, 315.  
 Markowsky 895.  
 Marshall 1008.  
 Marum, van 519.  
 Mascart 585.  
 Massol 404, 410.  
 Matignon 152, 153, 175, 177, 368, 383, 387, 397, 451, 467, 469, 470.  
 Matteucci 636.  
 Maxwell 2, 917, 1007, 1008, 1012.  
 Mayer, J. R. 10, 40—42, 60, 65, 472, 1067.  
 Meier 113.  
 Mendelejew 32, 379.  
 Messerschmitt 1060.  
 Meulen, van der 94.  
 Meyer, G. 860, 861.  
 Meyerhoffer 50.  
 Miesler 935.  
 Miller 533, 542, 593, 594, 868.  
 Minchin 1042.  
 Mohl 1067.  
 Moissan 118, 299.  
 Morges 287.  
 Morley 895.  
 Morren 1084.  
 Moser 825, 832, 833, 853, 935, 1078.  
 Mulder 94.  
 Müller 255, 442, 443.  
 Müller, J. W. 836, 837, 838, 842.  
 Murray 1004.  
 Naumann 147.  
 Negbauer 850.  
 Nernst 327, 332, 558, 559, 581, 583, 590, 591, 600, 601, 604, 605, 675, 721, 785, 816, 823, 825, 833, 835, 843, 846—850, 852, 853, 903, 905, 947.  
 Newton 7.  
 Nicholson 522.  
 Niepce de St. Victor 1038.  
 Nippoldt 625.  
 Nobili 836.  
 Overbeck 642, 905, 907.  
 Ogier 131, 132, 146, 158, 159, 161, 163, 164, 177, 178, 383, 384, 386, 388, 389, 401, 402, 418, 419, 421, 422, 423.  
 Ohm 531, 551, 570.  
 Osmond 295.  
 Ossipoff 412, 413, 425.  
 Ostwald 25, 573, 583, 591, 624, 644, 649, 650, 652, 658, 655, 668, 675, 677, 696, 697, 722—726, 728—730, 732—734, 737, 740—743, 747, 750, 751, 753—755, 757, 758, 771, 772, 784, 785, 787, 797, 802, 803, 814, 884, 910, 933—935, 939, 940, 942, 947, 991, 1017, 1018.  
 Paalzow 545, 556, 624, 702, 846.  
 Pacinotti 1042.  
 Page 392.  
 Pagliani 840.  
 Papasogli 970.  
 Paschen 934, 935, 941, 943, 944.  
 Peirce 895, 898, 899.  
 Peligot 285.  
 Pellat 553, 926, 936, 942, 943.  
 Peltier 917.  
 Perry 553.  
 Person 79, 96, 119, 212, 227, 229, 242, 310, 316, 341.  
 Petersen 120, 133, 151, 162, 164, 242, 254, 260, 266, 270, 275, 281, 282, 286, 290, 301, 305, 308, 313, 318, 322, 336, 339, 347.

- Petit 64, 165, 171, 172, 367, 369, 441, 444, 452—454, 467, 468.  
 Pettersson 401, 402.  
 Pfaff 520.  
 Pfandler 79, 89, 123, 125, 244.  
 Pfeffer 1026, 1066, 1069, 1070.  
 Pfeiffer 643.  
 Pickering 125, 239, 254, 276, 801.  
 Pionchon 295, 305, 307, 334, 347.  
 Planck 559, 659, 660, 665, 668, 847, 848, 850.  
 Platter 89.  
 Poggendorff 590, 790, 810, 874, 915, 972, 987, 991.  
 Poincaré 713—715.  
 Poitevin 1082.  
 Popper 45, 1036.  
 Pouillet 355, 542, 593, 624, 642.  
 Prevostaye 96.  
 Priestley 518, 1066.  
 Pringsheim 1023, 1057, 1062, 1063, 1067, 1068, 1071.  
 Quillard 123, 223.  
 Quincke 588, 642.  
 Raabe 248.  
 Radcziczewski 1011.  
 Ramsay 862.  
 Rankine 10, 12, 43.  
 Raoult 321, 555, 664, 665, 867, 915, 972.  
 Rayleigh 582, 583, 585.  
 Rechenberg 218.  
 Recoura 285—287, 366, 397, 458, 461, 462, 466.  
 Regnaud 867.  
 Regnault 89, 93, 95, 96, 98, 102, 109, 110, 113, 119—121, 133, 138—140, 149, 159, 161, 163—166, 171, 172, 174, 176, 178, 215, 218, 225, 227, 231, 254, 392, 867.  
 Reicher 215, 666, 667, 670.  
 Reis 391, 392, 402.  
 Renault 588, 589.  
 Richards 583.  
 Richardson 1044, 1077.  
 Richarz 982, 1004.  
 Richter 57, 180.  
 Rigollot 1042.  
 Bitter 521, 972, 1027, 1028, 1068, 1085.  
 Rive, de la 636, 989.  
 Rodatz 404.  
 Rogers 274, 1028.  
 Roscoe 1028, 1030, 1034, 1036—1040, 1046, 1048, 1050—1052, 1054, 1055, 1058, 1061—1064, 1075, 1076.  
 Rose 193, 237, 245, 795, 797.  
 Rosetti 642.  
 Le Roux 919.  
 Rowland 74.  
 Rumford 39, 54, 87, 89, 471.  
 Sabatier 121, 179, 217, 224, 232, 237, 250, 260, 266, 270, 275, 282, 287, 288, 300.  
 Sachs 1026, 1069, 1070.  
 Sack 701.  
 Saussure 1029.  
 Saweljew 624.  
 Scheele 1026, 1066, 1068.  
 Schmidt, L. 836.  
 Schmidt, W. 624.  
 Schöne 258.  
 Schramm 1086.  
 Schuller 72, 97, 98.  
 Schultz-Sellak 1058.  
 Schultze, F. H. 1025, 1026.  
 Seebeck 1081.  
 Senebier 1026, 1029, 1038, 1046, 1066—1068.  
 Shaw 583.  
 Sidgewick 582, 585.  
 Siemens 972, 1043.  
 Silbermann 60, 64, 86, 87, 97, 101—103, 110, 111, 113, 114, 119—122, 125, 139—142, 170, 172—174, 176, 180, 204, 216, 218, 222, 223, 225, 228—231, 233, 234, 236, 239, 241—243, 248, 249, 252, 258, 260, 261, 263, 268, 269, 271—273, 275, 279, 283, 290, 291, 296, 299, 302, 306, 308, 310, 311, 315, 318, 319, 334, 335, 337, 341, 344, 346, 361—363, 375, 377, 391, 392, 394, 395, 400, 403, 417, 422—424, 430, 450, 1075, 1076.  
 Sitnikoff 323, 951.  
 Smee 542.  
 Soret 93, 583.  
 Stadt, van der 962.  
 Stefan 1010.  
 Stephan 708.  
 Stohmann 69, 88, 97, 221, 362, 364, 366, 368, 375, 391, 395—397, 404, 405, 409, 410, 412—414, 425, 443—445, 449, 450, 452, 454, 455, 457, 460—463, 469.  
 Streintz 916, 972, 974, 986.  
 Strombeck, v. 139.  
 Strouhal 629.  
 Tait 42.  
 Tammann 665, 903, 905.  
 Than, v. 97, 98.  
 Thénard 1029.  
 Thoma 987.  
 Thompson 871, 886.  
 Thomson, J. 62—68, 76, 77, 83, 84, 86, 87, 89, 90—92, 97, 98, 101—105, 107, 108, 110—122, 124, 125, 127, 128, 130—132, 135—142, 144, 145, 148—151, 155—160, 162—168, 170, 172—176, 179, 183—185, 189—197, 200, 208—210, 213, 214, 216—218, 221—223, 225—229, 231—243, 245—252, 254—276, 278—284, 287—293, 296—302, 304—326, 328, 330, 332, 334—355, 357, 359, 360, 362—365, 369, 373—380, 382, 384—389, 391—396, 398, 400, 403, 409, 412, 417—420, 422—424, 426, 428, 430—432, 436—438, 440—443, 445, 446, 448, 449, 451, 453, 454, 467, 512, 556, 615, 649, 792, 822.  
 Thomson 886.  
 Thomson, J. 45.  
 Thomson, W. 45, 472, 477, 478, 553, 554, 556, 810, 813, 817, 840, 866, 910, 920.  
 Tieghem, van 1048.  
 Tollinger 624.  
 Troost 147, 148, 153, 169, 177, 178, 294, 304.  
 Trostwijk 519.  
 Trouton 371.  
 Truchot 178, 250.  
 Tscheltzow 456.  
 Türlin, von 860, 862.  
 Tyndall 1084.  
 Valson 226, 236, 237, 245, 258, 265, 266, 267, 269, 272, 276, 283, 284, 291, 302, 306, 309, 315, 319, 323.  
 Vasalli 520.

- Vicentini 707, 731, 732, 736,  
     742, 745, 754, 756—760,  
     766—772.  
 Vieille 93, 101, 139, 171,  
     366, 397, 450, 455, 466.  
 Vignon 351, 356, 357, 454.  
 Violle 355, 359, 466.  
 Vogel, E. 1060.  
 Vogel, H. W. 1040, 1059,  
     1060, 1064, 1080, 1085.  
 Volhard 590.  
 Völlmer 707.  
 Volta 519, 520, 521, 522,  
     551, 552, 564, 579, 824,  
     909, 910, 912, 913, 915.  
 Vries, de 666.  
 Waals, van der 801.  
 Waidele 1078.  
 Waitz 922.  
 Walden 697, 728, 730, 733  
     —736, 738--740, 742—  
     745, 747—750, 757, 760  
     —766, 772.  
 Walker 1005.  
 Wartha 72, 97.  
 Weber 329.  
 Weber, W. 577, 584, 585.  
 Weiske, 605.  
 Wenzel 57.  
 Werner 456—458, 463.  
 Wershofen 768, 769, 772.  
 Wiedemann, E. 95, 139,  
     140, 171, 172, 176,  
     992.  
 Wiedemann, G. 605, 624,  
     637.  
 Wiener 1082.  
 Wild 836, 846.  
 Wilke 471.  
 Williamson 541.  
 Winkelmann 219, 220, 229,  
     234, 242, 249, 252.  
 Wislicenus 1086.  
 Wittwer 1029, 1034—1038.  
 Wolkow 1048.  
 Wollaston 1068.  
 Woods 63, 93, 215, 231, 296,  
     310, 311, 320, 326, 347,  
     348.  
 Wright 556, 871, 876, 886,  
     946.  
 Wüllner 161, 982.  
 Wurtz 185, 384.  
 Young 10, 28, 283.  
 Zakrewski 1086.  
 Zenker 1082.

# Sach-Register.

(th. D. = Abkürzung für thermochemische Daten.)

## A.

Absoluter Nullpunkt 70.  
Absorption 1009.  
Acetaldehyd, th. D. 426.  
Acetylen, th. D. 377.  
Affinität 504.  
Aggregatzustand, Einfluss bei thermochemischen Bestimmungen 371.  
Aktinometer 1030, 1031 — chemische 1033, 1034 — elektrische 1042 — photographische 1038.  
Aktinometrie 1028.  
Aktive Molekeln 648.  
Aktivitätskoeffizient 656.  
Akonitsäure, th. D. 196.  
Aktuelle Energie 12.  
Aldehyde, th. D. 426 — höhere, th. D. 428.  
Alkalien u. Erdalkalien, th. D. 208.  
Alkoholate, th. D. 394.  
Alkohole, th. D. 391 — höhere, th. D. 395 — mehrwertige, th. D. 396, 397 — ungesättigte, th. D. 395.  
Alkoholische Lösungen, Leitfähigkeit 706.  
Allylalkohol, th. D. 395.  
Allylamin, th. D. 443.  
Allylbromid, th. D. 389.  
Allylen, th. D. 378.  
Aluminium, th. D. 281.  
Aluminiumchlorid, Überführung 613.  
Aluminiumsalze, molekulare Leitfähigkeit 766.  
Aluminiumsulfat, th. D. 283.  
Amalgam, th. D. 332 — Ketten mit 859 — u. Quecksilber, Elektrolyse 988.  
Ameisensäure, th. D. 400.  
Ameisensäurerester, th. D. 422.  
Amidoessigsäure, th. D. 443.  
Amidverbindungen, aromatische, th. D. 452.  
Ammoniak, th. D. 139, 211.  
Ammoniakderivate, th. D. 441.  
Ammoniumamalgam 999.  
Ammoniumborat, th. D. 252.  
Ammoniumchlorid, Überführung 608.  
Ammoniumkarbonat, th. D. 253.  
Ammonium-Magnesiumverbindungen, th. D. 280.  
Ammoniumnitrat, th. D. 252.  
Ammoniumnitrit, th. D. 252.  
Ammoniumperchlorat, th. D. 249.  
Ammoniumsalze, molekulare Leitfähigkeit 755.  
Ammoniumsulfat, th. D. 251.  
Ammoniumsulfid, th. D. 251.  
Ampère 575.

Ammoniumverbindungen, th. D. 248.  
Amylalkohol, th. D. 394.  
Amylamin, th. D. 443.  
Amylen, th. D. 377.  
Anfangende Strahlen 1061.  
Angreifbare Elektroden 992.  
Anionen 529 — elektrolytische Abscheidung ders. 1000 — organische 1004.  
Anode 529 — Polarisation an ders. 977.  
Antimon, th. D. 165.  
Antimonbromür, th. D. 166.  
Antimonchlorid, th. D. 166.  
Antimonchlorür, th. D. 165.  
Antimonfluorür, th. D. 166.  
Antimonjodür, th. D. 166.  
Antimonoxyd, th. D. 166.  
Antimonsäure, th. D. 168.  
Antimonwasserstoff, th. D. 165.  
Apfelsäure, th. D. 191.  
Apparate zur Bestimmung der Überführung 597.  
Äquipollenz 782.  
Äquivalenzgesetz 583.  
Arbeit äusserer Kräfte 80.  
Aromatische Säuren, th. D. 461 — Verbindungen, th. D. 446.  
Arsen, th. D. 161.  
Arsenbromür, th. D. 165.  
Arsenchlorür, th. D. 164.  
Arsenige Säure, th. D. 163, 194.  
Arsenjodür, th. D. 165.  
Arsensäure, th. D. 162, 195.  
Arsenwasserstoff, th. D. 163.  
Assimilation, Einfluss d. Farbe 1068 — d. Kohlenstoffs 1065.  
Äthan, th. D. 373.  
Äther 1012 — th. D. 416, 417.  
Äthylalkohol, th. D. 392.  
Äthylamin, th. D. 442.  
Äthylen, th. D. 375.  
Äthylenbromid, th. D. 389.  
Äthylenchlorid, th. D. 386.  
Äthylenoxyd, th. D. 418.  
Äussere Arbeit 369.  
Azoverbindungen, th. D. 467.

## B.

Bakterienmethode 1071.  
Baryt, th. D. 255.  
Baryum, th. D. 255.  
Baryumchlorat, th. D. 259.  
Baryumchlorid, Überführung 610.  
Baryumhyperoxyd, th. D. 257.  
Baryumkarbonat, th. D. 262.



- Baryumnitrat, th. D. 261. — Überführung 610.  
 Baryumnitrit, th. D. 261.  
 Baryumperchlorat, th. D. 259.  
 Baryumphosphat, th. D. 262.  
 Baryumsalze, molekulare Leitfähigkeit 758.  
 Baryumsulfat, th. D. 260.  
 Basen 183, 208 — d. Magnesiareihe. th. D. 211 — zusammengesetzte, th. D. 214.  
 Benzoesäure, th. D. 461.  
 Benzol, th. D. 446 — Halogenderivate dess., th. D. 451.  
 Benzolabkömmlinge, hydrierte, th. D. 468.  
 Benzolkohlenwasserstoffe, hydrierte, th. D. 450.  
 Benzolreihe, Kohlenwasserstoffe ders., th. D. 449.  
 Bernsteinsäure, th. D. 190, 410, 411.  
 Beryllium, th. D. 280.  
 Beschleunigung 4.  
 Beweglichkeit d. Ionen 640.  
 Bewegungsenergie 12, 13, 25 — Faktoren 17.  
 Bewegungsgrösse 17.  
 Bildungswärme 81 — der Quecksilberverbindungen, th. D. 325.  
 Binäre Stoffe, Übergang in Elektrolyte 791.  
 Blei, th. D. 341.  
 Bleiacetat, th. D. 344.  
 Bleibromid, th. D. 343.  
 Bleichlorid, th. D. 341.  
 Bleicyanid, th. D. 438.  
 Bleifluorid, th. D. 344.  
 Bleijodid, th. D. 343.  
 Bleikarbonat, th. D. 346.  
 Bleinitrat, th. D. 345.  
 Bleioxyd, th. D. 341.  
 Bleisalze, molekulare Leitfähigkeit 771.  
 Bleisulfat, th. D. 345.  
 Bleithiosulfat, th. D. 345.  
 Bombe, kalorimetrische 87, 366.  
 Bor, th. D. 169.  
 Borchlorid, th. D. 169.  
 Borfluorid, th. D. 170.  
 Borsäure, th. D. 169, 193.  
 Brom, th. D. 109.  
 Bromammonium, th. D. 249.  
 Bromamyl, th. D. 388.  
 Bromäthyl, th. D. 388.  
 Brombaryum, th. D. 259.  
 Bromcalcium, th. D. 270.  
 Bromkalium, th. D. 221.  
 Brommethyle, th. D. 388.  
 Bromnatrium, th. D. 236.  
 Bromplatinwasserstoff, th. D. 357.  
 Brompropyl, th. D. 388.  
 Bromsäure, th. D. 112.  
 Bromsilber, th. D. 335.  
 Bromstrontium, th. D. 265.  
 Bromverbindungen, th. D. 387.  
 Bromwasserstoff, th. D. 110.  
 Bromwasserstoff, Überführung 606.  
 Brückenwalze 625.  
 Butan, th. D. 374.  
 Butylalkohol, th. D. 393.  
 C.  
 Calcium, th. D. 268.  
 Calciumchlorid, Überführung 610.  
 Calciumjodid, Überführung 610.  
 Calciumkarbonat, th. D. 272.  
 Calciumnitrat, th. D. 271.  
 Calciumnitrat, Überführung 610.  
 Calciumphosphat, th. D. 272.  
 Calciumsalze, molekulare Leitfähigkeit 757.  
 Calciumsulfat, th. D. 270.  
 Carnotsches Gesetz, Entwicklung 477.  
 Cer, th. D. 283.  
 Chemische Aktinometer, Theorie ders., 1034.  
 Chemische Energie 51 — Eigenschaften 52 — Faktoren 500 — Intensitätsfaktor 503.  
 Chemische Strahlen 1028.  
 Chemische Vorgänge 52.  
 Chlor, th. D. 102.  
 Chlor-Aktinometer 1044.  
 Chloral, th. D. 427.  
 Chloraluminium, th. D. 282.  
 Chlorammonium, th. D. 248.  
 Chloramyl, th. D. 384.  
 Chloräthyl, th. D. 384.  
 Chlorbaryum, th. D. 258.  
 Chlorcalcium, th. D. 269.  
 Chlorcyan, th. D. 439.  
 Chloride 777 — des Jods, th. D. 117 — d. Selens, th. D. 137.  
 Chlorisobutyl, th. D. 384.  
 Chlorkalium, th. D. 218.  
 Chlorknallgas-Aktinometer 1030.  
 Chlorlithium, th. D. 254.  
 Chlormagnesium, th. D. 274.  
 Chlormethyl, th. D. 383.  
 Chlornatrium, th. D. 233.  
 Chloroform, th. D. 386.  
 Chlorplatinwasserstoff, th. D. 355.  
 Chlorpropyl, th. D. 384.  
 Chlorsäure, th. D. 106.  
 Chlorsilber, Löslichkeit 962 — th. D. 335.  
 Chlorsilicium, th. D. 178.  
 Chlorstickstoff, th. D. 153.  
 Chlorstrontium, th. D. 264.  
 Chlorverbindungen, Bildungswärme 382.  
 Chlorwasserstoff, th. D. 102.  
 Chrom, th. D. 284.  
 Chrombromid, th. D. 286.  
 Chromchlorid, th. D. 285.  
 Chromchlorür, th. D. 286.  
 Chromfluorid, th. D. 286.  
 Chromoxyd, th. D. 284.  
 Chromsalze, molekulare Leitfähigkeit 766.  
 Chromsäure, th. D. 191, 287.

- Chromsulfat, th. D. 287.  
 Chromverbindungen, Lichtempfindlichkeit 1082.  
 Chromwasserstoff, Überführung 606.  
 Citronensäure, th. D. 196, 414.  
 Clarksches Normalelement 814.  
 Coulomb 575.  
 Cyan, th. D. 431.  
 Cyanide d. Leichtmetalle, th. D. 432.  
 Cyankalium, Ketten mit dems. 874.  
 Cyanwasserstoff, th. D. 431.  
 Cyanwasserstoffsäure, th. D. 187.  
     D.  
 Dämpfe, lichtempfindliche 1084.  
 Daguerrotypie 1078.  
 Dehnungsströme 936.  
 Depolarisator 999.  
 Diachemane Gase 1053.  
 Diallyl, th. D. 377.  
 Diamylen, th. D. 377.  
 Diäthylamin, th. D. 442.  
 Diazoverbindungen, th. D. 466.  
 Dichloraceton, th. D. 386.  
 Didym, th. D. 283.  
 Dielektrikum 568.  
 Dielektrizitätskonstante 567.  
 Diffusionsgeschwindigkeit als Ursache elektromotorischer Kräfte 843.  
 Dimensionen 2 — molekulare 905.  
 Dimethylamin, th. D. 442.  
 Dinatriumphosphat, Überführung 609.  
 Dipropargyl, th. D. 378.  
 Dissipation d. Energie 1018.  
 Dissociation der Säuren 201 — d. in Wasser gelösten Stoffe 548 — d. Wassers 901.  
 Dissociationstheorie, Gesetz von Kohlrausch u. die 672 — Prüfung 660 — d. Elektrolyte 547, 655 — d. Elektrolyte, Entwicklung 667.  
 Distanzenenergie 12, 17, 18, 25, 29 — zweite Art 23.  
 Distanz- u. kinetische Energie, gegenseitige Umwandlung 24.  
 Dithionsäure, th. D. 128.  
 Doppelsalze 616 — th. D. 277.  
 Doppelschicht 928 — elektrische 854.  
 Drahtwiderstände, aufgespulte 630.  
 Dritter Hauptsatz 478.  
 Druck 17, 30 — Einfluss dess. auf d. elektromotorische Kraft 864.  
     E.  
 Effekt, photochemischer 1046.  
 Eigenschaften 5, 7.  
 Einheiten 71 — abgeleitete 2 — d. elektrischen Größen 573.  
 Einwertige Ionen 796.  
 Eisen, th. D. 295.  
 Eisenbromid, th. D. 300.  
 Eisenbromür, th. D. 300.  
 Eisenchlorid, th. D. 299.  
 Eisenchlorid, Überführung 618.  
 Eisenchlorür, th. D. 299.  
 Eisenfluorid, th. D. 301.  
 Eisenfluorür, th. D. 301.  
 Eisenjodür, th. D. 300.  
 Eisenoxyd, th. D. 297.  
 Eisenoxydul, th. D. 295.  
 Eisenoxyduloxyd, th. D. 299.  
 Eisensalze, molekulare Leitfähigkeit 766.  
 Eisenselenür, th. D. 303.  
 Eisenverbindungen, Lichtempfindlichkeit 1082.  
 Elektrische Aktinometer, Theorie ders. 1042 — Energetik 560 — Energie, Faktoren 562 — Energie d. Kette 819 — Theorie d. chemischen Verwandtschaft 804 — Kräfte 875.  
 Elektrizität 565.  
 Elektrizitätsmenge 564.  
 Elektrochemie 12, 518.  
 Elektrochemisches Äquivalent 584.  
 Elektrode, positive oder negative 967.  
 Elektroden 529, 623, 967 — angreifbare 992 — feste und flüssige 867 — mit beweglichem Anion, Theorie ders. 878 — mit beweglichem Kation 817 — Rolle ders. in d. Gasketten 896.  
 Elektrokapillare Erscheinungen, Theorie 927.  
 Elektrolyse 529, 534, 967 — durch statische Elektrizität 785 — gemischter Elektrolyte 982 — mehrbasischer Säuren 1008 — von Salzen mit wasserzersetzenden Metallen 993 — gleichzeitige, zweier Salze 620.  
 Elektrolyt 529, 898.  
 Elektrolyte, . Dissociationstheorie 547, 667 — gemischte 982 — Konstitution 531, 772 — Leitfähigkeit 545, 621, 702.  
 Elektrolytische Leiter 561 — Leitung 536 — Lösungen 781.  
 Elektrolytischer Lösungsdruck 851, 852.  
 Elektromagnetische Lichttheorie 1013  
 Elektrometer 812.  
 Elektrometrische Methoden 626, 810.  
 Elektromotorische Kraft 551, 562 — Einfluss des Druckes auf dies. 864 — Sitz 909.  
 Elektromotorische Kräfte 808, 919 — abnorme 873 — absolute Berechnung 823 — Fundamentalgleichung für dies. 827 — Messung 809 — bei löslichen Salzen, abnorme 879 — Messung ders. 809 — Theorie d. normalen u. d. abnormen 875 — u. osmotischer Druck 825.  
 Elektrostatik 566.  
 Elektrostatische Beziehungen 566.  
 Elektrostatisches System 576.  
 Elektrothermische Wirkungen zwischen Metallen u. Elektrolyten 949.

- Emission 1009.  
 Energetik 42, 48 — chemische 500 — elektrische 560 — erster Hauptsatz ders. 69 — Geschichte 39 — d. Strahlung 1016 — d. Wärme 471.  
 Energie 9, 10 — Arten 11 — Chemische 51 — Einheit 13, 15 — erster Hauptsatz ders. 69 — Mechanische 12 — Faktoren ders. 44, 500 — Intensität 485 — Realität u. Substanzialität 41 — strahlende 1006, 1007, 1012, 1014, 1022, 1024, 1045.  
 Energieänderung beim photochemischen Vorgang 1087.  
 Energiefaktoren 485, 486, 488.  
 Energieformen 1011.  
 Energien, Gleichgewicht ders. 85.  
 Energieprinzip, neue Seite dess. 36.  
 Entfernungsgesetz 1048.  
 Entladungspotential d. Ionen 997.  
 Entropie 482, 490, 494 — d. Gase 497.  
 Entropische Wärme 495.  
 Entwicklung 1077.  
 Erg 14.  
 Erhaltung der Materie 8.  
 Essigsäure, th. D. 402.  
 Essigsäuren, gechlorte, th. D. 186.  
 Essigsäureester, th. D. 423.  
 Ester, th. D. 416 — d. Ameisensäure 422 — d. Essigsäure 423 — d. höheren Fettsäuren, th. D. 424 — anorganischer Säuren, th. D. 419 — mehrbasischer Säuren, th. D. 424.  
 Explosionsmethode 87.  
 Extinktion 1051 — chemische 1055 — Beziehungen zwischen optischer u. chemischer 1057.  
 F.  
 Faktoren der Bewegungsenergie 17 — der Energie 44 — der strahlenden Energie 1017.  
 Farad 576.  
 Faraday, Gesetz von 580, 579—581.  
 Farbe krystallwasserhaltiger Salze 800.  
 Farben, unmittelbare Wiedergabe 1081.  
 Ferricyanwasserstoffsäure, th. D. 434.  
 Ferrinitrat, th. D. 304.  
 Ferrisulfat, th. D. 302.  
 Ferrocyanide, th. D. 434.  
 Ferrocyanwasserstoff, th. D. 433.  
 Ferromangan, th. D. 294.  
 Ferrosulfat, th. D. 302.  
 Feste u. flüssige Elektroden 867.  
 Fettsäuren, th. D. 185, 404.  
 Flächenenergie 12.  
 Flächengeschwindigkeit 3.  
 Fluor, th. D. 118.  
 Fluoraluminium, th. D. 282.  
 Fluorammonium, th. D. 250.  
 Fluorbaryum, th. D. 260.  
 Fluorcalcium, th. D. 270.  
 Fluorkalium, th. D. 226.  
 Fluormagnesium, th. D. 275.  
 Fluornatrium, th. D. 237.  
 Fluorsilber, th. D. 336.  
 Fluorsilicium, th. D. 178.  
 Fluorstrontium, th. D. 266.  
 Fluorwasserstoff, th. D. 118.  
 Flüssigkeitsketten 836 — Theorie 843.  
 Formeln, thermochemische 74.  
 Fortpflanzung d. strahlenden Energie 1014.  
 Fortsetzende Strahlen 1061.  
 Freie Energie 556.  
 Freie Ionen 783.  
 Fundamentalgleichung für elektromotorische Kräfte 827.  
 Furfurangruppe, th. D. 467.  
 G.  
 Galvanische Messung d. photochemischen Wirkung 1040.  
 Gase, Entropie 497 — lichtempfindliche 1084 — Volumenenergie 81.  
 Gasketten 893 — Theorie 895 — Einfluss d. Elektrolyts 898 — d. Rolle d. Elektroden in dens. 896.  
 Gasvoltameter 591.  
 Gebiet d. Strahlung 1021.  
 Gebilde, stabile u. metastabile 516.  
 Geschehen, Gesetz dess. 48.  
 Geschwindigkeit 3 — d. strahlenden Energie 1006 — absolute, d. Ionen 718 — d. Neubildung d. Wasserstoffionen 997.  
 Gewicht 7.  
 Gleichgewicht der Energien, allgemeiner Satz über dess. 35 — Mangel dess. 86 — zwischen Wasserstoff u. Metallen 903.  
 Gleichgewichtsbedingung 504.  
 Gleichgewichtsgleichung 498.  
 Gleichgewichtssatz, allgemeiner, 985.  
 Glycerin, th. D. 396.  
 Glykolsäure, th. D. 406.  
 Glyoxal, th. D. 429.  
 Glyoxylsäure, th. D. 408.  
 Gold, th. D. 352.  
 Goldbromid, th. D. 353.  
 Goldbromür, th. D. 354.  
 Goldchlorid, th. D. 352.  
 Goldchlorür, th. D. 354.  
 Goldhydroxyd, th. D. 352.  
 Goldjodür, th. D. 354.  
 Gravitationsgesetz, Konstanten 21.  
 Grenzfläche, Vorgänge an ders. zwischen Metallen u. ihren Salzen 858.  
 Grenzvolum bei Gasen 32.  
 Grenzwerte d. Leitfähigkeit, Regeln zur Berechnung ders. 692 — Bestimmung ders. 673.  
 Grösse der Molekeln 591.  
 Grundeinheiten 1.

## H.

Haloiddoppelverbindungen, th. D. 329.  
 Harnsäure, th. D. 444.  
 Harnstoff, th. D. 443.  
 Haupteigenschaften 6.  
 Hauptsatz der Energetik 69.  
 Hauptsätze der Energetik 472.  
 Heptan, th. D. 375.  
 Hexan, th. D. 374.  
 Hittorfsches Gesetz 544.  
 Hydrazin, th. D. 151.  
 Hydrierte Benzolabkömmlinge, th. D. 468.  
 Hydrolyse 794.  
 Hydroschweflige Säure, th. D. 122.  
 Hydroxylamin, th. D. 150.  
 Hydroxylionen 793.  
 Hypochlorin 1068.

## I. J.

Inaktive Molekeln 648.  
 Indirekte Bestimmungen 77.  
 Induktion, photochemische 1060.  
 Inkonstante Kette 815.  
 Innere Energie 51.  
 Intensität 16 — d. Energie 485.  
 Intensitäten. Kompensation ders. 47.  
 Intensitätsfaktor 16 — d. Energie 44 —  
 d. chemischen Energie 503.  
 Intensitätsfaktoren, chemische 510.  
 Intensitätsgesetz 46.  
 Interferenzerscheinungen 1015.  
 Jod, th. D. 113.  
 Jodammonium, th. D. 250.  
 Jodamyl, th. D. 390.  
 Jodäthyl, th. D. 389.  
 Jodbaryum, th. D. 259.  
 Jodcalcium, th. D. 270.  
 Jodcyan, th. D. 440.  
 Jodkalium, th. D. 222.  
 Jodmethyl, th. D. 389.  
 Jodnatrium, th. D. 236.  
 Jodsäure, th. D. 115 — Überführung 606.  
 Jodsilber, th. D. 335.  
 Jodverbindungen, th. D. 389.  
 Jodwasserstoff, th. D. 113.  
 Jodwasserstoff, Überführung 606.  
 Ionen, absolute Geschwindigkeit 718 —  
 Bezeichnungswiese 587 — Bildung  
 786 — d. Rolle d. Wassers bei d. Bildung  
 ders. 798 — Eigenschaften 772 — Ent-  
 ladungspotentiale 997 — freie 783 —  
 ein- und mehrwertige 796 — Wanderung  
 542, 593, 639, 675 — Wertigkeit 587.  
 Ionenbildung, Tendenz zur 789.  
 Ionentheorie d. chemischen Bestandteile  
 788.  
 Ionisierungstendenz 791.  
 Ionisierungswärme 950, 958 — von  
 Anionen 960.  
 Joule 575.  
 Joulesches Gesetz 572.

## Isentropische Vorgänge 496.

Isobutylamin, th. D. 443.  
 Isobutylen, th. D. 376.  
 Isodibutylen, th. D. 376.  
 Isohydrische Lösungen 703.  
 Isomere Ionen 557 — Verbindungen, Ein-  
 fluss d. Lichtes auf d. Bildung ders. 1085.  
 Isopropylalkohol, th. D. 393.  
 Isotributylen, th. D. 376.

## K.

Kadmium, th. D. 316.  
 Kadmiumbromid, th. D. 317.  
 Kadmiumchlorid, th. D. 316.  
 Kadmiumchlorid, Überführung 611.  
 Kadmiumcyanid, th. D. 438.  
 Kadmiumfluorid, th. D. 318.  
 Kadmiumjodid, th. D. 317.  
 Kadmiumjodid, Überführung 611.  
 Kadmiumkarbonat, th. D. 319.  
 Kadmiumnitrat, th. D. 319.  
 Kadmiumoxyd, th. D. 316.  
 Kadmiumsalze, molekulare Leitfähigkeit  
 768 — Überführungsverhältnisse 617.  
 Kadmiumselenid, th. D. 319.  
 Kadmiumsulfat, th. D. 318.  
 Kali, th. D. 215.  
 Kali, Überführung 606.  
 Kalium, th. D. 215.  
 Kaliumacetat, Überführung 608.  
 Kaliumäthylsulfat, Überführung 608.  
 Kaliumbromat, th. D. 222.  
 Kaliumbromid, Überführung 607.  
 Kaliumchlorat, th. D. 221 — Über-  
 führung 607.  
 Kaliumchlorid, Überführung 606.  
 Kaliumchromat, Überführung 607.  
 Kaliumcyanat, th. D. 440.  
 Kaliumcyanid, Überführung 607.  
 Kaliumdichromat, Überführung 607.  
 Kaliumferrocyanid, Überführung 608.  
 Kaliumhypochlorit, th. D. 220.  
 Kaliumjodat, th. D. 223.  
 Kaliumjodid, Überführung 607.  
 Kaliumkarbonat, th. D. 229 — saures,  
 th. D. 230.  
 Kaliumkarbonat, Überführung 607.  
 Kaliummagnesiumsulfat, th. D. 277.  
 Kalium-Natriumlegierungen, th. D. 231.  
 Kaliumnitrat, th. D. 227 — Überführung  
 607.  
 Kaliumoxalat, Überführung 608.  
 Kaliumperchlorat, th. D. 221.  
 Kaliumperchlorat, Überführung 607.  
 Kaliumpermanganat, th. D. 292.  
 Kaliumplatinbromid, th. D. 358.  
 Kaliumpyrosulfat, th. D. 227.  
 Kaliumsalze, molekulare Leitfähigkeit 730.  
 Kaliumsilbercyanid, Überführung 608.  
 Kaliumsulfat, th. D. 225 — saures, th.  
 D. 226.

- Kaliumsulfat, Überführung 607.  
 Kaliumsulfid, th. D. 225.  
 Kalk, th. D. 268.  
 Kalorimetrische Bestimmungen 84.  
 Kampfersäure, th. D. 466.  
 Kapazität 16, 574 — chemische 500.  
 Kapazitätsfaktor d. Energie 44 — d. chemischen Energie 501 — d. elektrischen Energie 564.  
 Kapazitätsfaktoren 16, 49.  
 Kapazitätsgrößen 50.  
 Kapillarelektrode 785.  
 Kapillarer Druck, Potentialunterschiede durch dens. 866.  
 Kapillarelektrometer 924.  
 Karbonylchlorid, th. D. 175.  
 Karbonsulfid, th. D. 176.  
 Katalytische Vorgänge 515.  
 Kathode 529.  
 Kationen 529.  
 Ketone, th. D. 426, 430.  
 Kette, elektrische Energie ders. 819.  
 Ketten, konstante umkehrbare, Zahlenwerte für dies. 870, 952.  
 Kieselfluorammonium, th. D. 250.  
 Kieselflussssäure, th. D. 188.  
 Kieselsäure, th. D. 194.  
 Kieselsäureester, th. D. 421.  
 Kinetische Energie 15.  
 Kinetische u. Distanzenergie, gegenseitige Umwandlung 24.  
 Kirchhoffsches Gesetz 1008.  
 Knallgasflamme; Temperatur 99.  
 Knallquecksilber, th. D. 441.  
 Kobalt, th. D. 305.  
 Kobaltchlorür, th. D. 305.  
 Kobaltfluorür, th. D. 305.  
 Kobaltoxyd, th. D. 305.  
 Kobaltsalze, molekulare Leitfähigkeit 766.  
 Kobaltsesquioxid, th. D. 306.  
 Kobaltsulfat, th. D. 306.  
 Kobaltsulfür, th. D. 305.  
 Kohlehydrate, th. D. 397.  
 Kohleneisen, th. D. 304.  
 Kohlenoxyd, th. D. 172.  
 Kohlensäure, th. D. 171, 193.  
 Kohlensäureester, th. D. 422.  
 Kohlenstoff, th. D. 170.  
 Kohlenstoffmangan, th. D. 294.  
 Kohlenstofftetrachlorid, th. D. 175, 387.  
 Kohlenwasserstoffe, th. D. 373, 382, 449.  
 Kolloidumverfahren 1078.  
 Kompensation strahlender Energie 1017 — d. Intensitäten 47.  
 Kompensationsverfahren 810.  
 Komplexe Salze 616.  
 Konstante Ketten 815 — umkehrbare Ketten, Zahlenwerte für dies. 870.  
 Kontaktwirkungen 1064.  
 Konzentrationsketten 824, 831, 834, 856 — gewöhnliche 831 — zweiter Art 834 — ohne Überführung 828 — konzentrierte Lösungen in dens. 830.  
 Kraft 18 — Definition 19 — lebendige 12  
 Kräfte, abnorme elektromotorische 873. — die auf d. Ionen wirken 720.  
 Kreislauf 478.  
 Krystallwasserhaltige Salze, Zustand ders. 800.  
 Kupfer, th. D. 319.  
 Kupferbromid, th. D. 321.  
 Kupferbromür, th. D. 325.  
 Kupferchlorid, th. D. 320.  
 Kupferchlorür, th. D. 324.  
 Kupferfluorid, th. D. 322.  
 Kupferjodid, th. D. 321.  
 Kupferjodür, th. D. 325.  
 Kupfernitrat, th. D. 323.  
 Kupfernitrat, Überführung 612.  
 Kupferoxyd, th. D. 319.  
 Kupferoxydul, th. D. 324.  
 Kupfersalze, molekulare Leitfähigkeit 769.  
 Kupferselenür, th. D. 323.  
 Kupfersulfat, th. D. 322 — Überführung 612.  
 L.  
 Labiles Gleichgewicht 1087.  
 Ladung, elektrische, d. Ionen 592.  
 Lanthan, th. D. 283.  
 Legierungen, elektromotorische Kräfte ders. 906.  
 Leiter, elektrische 561 — d. ersten Klasse 579 — d. zweiten Klasse 580.  
 Leitfähigkeit 571, 574 — d. Elektrolyte 545, 621 — d. Elektrolyte, ältere Arbeiten 636 — d. Wassers 642 — übersättigter Lösungsmittel 710 — geschmolzener Elektrolyte 711 — in gemengten Lösungsmitteln 708 — Methoden 622 — von Neutralsalzen, empirische Regel 696 — molekulare 721.  
 Leitfähigkeiten gemengter Elektrolyte 702.  
 Leitfähigkeitsmessungen, Ausführung von 628.  
 Licht, Einfluss dess. auf d. Bildung isomerer Verbindungen 1085.  
 Lichtabsorption 1070.  
 Lichtempfindliche Gase u. Dämpfe 1084. — Silberverbindungen 1079 — Stoffe 1012.  
 Lichtwirkung, Verschiedenheit 1026.  
 Lippmannsches Gesetz 923, 929.  
 Lithion, th. D. 254 — Überführung 609.  
 Lithium, th. D. 253.  
 Lithiumchlorid, Überführung 609.  
 Lithiumjodid, Überführung 609.  
 Lithiumkarbonat, th. D. 255 — Überführung 610.

- Lithiumnitrat, th. D. 255.  
 Lithiumsalze, molekul. Leitfähigkeit 752.  
 Lithiumsulfat, th. D. 254 — Überführung 610.  
 Lokalisierung d. Ionenladungen 802.  
 Lösungen, elektrolytische 781 — konzentrierte 830.  
 Lösungsdruck 558, 825 — elektrolytischer 851 — d. Metalle 948.  
 Lösungsmittel, Einfluss auf d. Leitfähigkeit 705.  
 Lösungstension 825 — elektrolytische 852.
- M.**
- Magnesia, th. D. 273.  
 Magnesiareihe, Basen ders., th. D. 211.  
 Magnesium, th. D. 273.  
 Magnesiumchlorid, Überführung 611.  
 Magnesiumjodid, Überführung 611.  
 Magnesiumnitrat, th. D. 279.  
 Magnesiumphosphat, th. D. 280.  
 Magnesiumsalze, molekulare Leitfähigkeit 760.  
 Magnesiumsulfat, th. D. 275 — Überführung 611.  
 Magnesiumsulfid, th. D. 279.  
 Malonsäure, th. D. 410.  
 Mangan, th. D. 289.  
 Manganchlorür, th. D. 290 — Überführung 611.  
 Manganfluorid, th. D. 290.  
 Manganfluorür, th. D. 290.  
 Manganin 811.  
 Mangankarbonat, th. D. 292.  
 Mangannitrat, th. D. 292.  
 Manganoxydul, th. D. 289.  
 Manganphosphat, th. D. 292.  
 Manganselenür, th. D. 292.  
 Mangansulfat, th. D. 291.  
 Mangansulfür, th. D. 290.  
 Maschinengleichung 34.  
 Masse 6, 13.  
 Materie 1, 4, 8.  
 Maximum der molekularen Leitfähigkeit 652 — d. spezifischen Leitfähigkeit 636 — u. Minimum d. Polarisierung 973.  
 Maximumprinzip 37.  
 Mechanische Analogie 514 — Energie 12.  
 Mechanistische Hypothesen 1013.  
 Mehrbasische Säuren, Elektrolyse 1003.  
 Mehrfache Bindungen 381.  
 Mehrwertige Ionen 796, 801.  
 Mellsäure, th. D. 465.  
 Merkapthane, th. D. 445.  
 Merkurinitrat, th. D. 332.  
 Metalle, Ionisierungswärme 955 — Thermochemie ders., th. D. 215.  
 Metallische Ionen, Nachweis ders. 881.  
 Metallische Leitung in d. Elektrolyten 582.  
 Metastabile Gebilde 516 — Zustände 1087 — bei d. Elektrolyse 984.  
 Methan, th. D. 174, 373.  
 Methylal, th. D. 418.  
 Methylaläther, th. D. 418.  
 Methylalkohol, th. D. 391.  
 Methylamin, th. D. 441.  
 Methylenchlorid, th. D. 386.  
 Milchsäure, th. D. 408.  
 Minimum d. Polarisierung 974 — u. Maximum d. Polarisierung 973.  
 Molekeln, aktive u. inaktive 648.  
 Molekulare Dimensionen 591, 905 — Dimensionen bei elektromotorischen Kräften 905 — Leitfähigkeit 622 — Leitfähigkeit, Zusammenstellung von Messungen 721.  
 Molekulares Leitvermögen 638.  
 Molekulargehalt 638.  
 Molekulargewicht d. Metalle 860.  
 Monochloräthylenchlorid, th. D. 387.  
 Monochlorpropylen, th. D. 385.  
 Monokaliumphosphat, Überführung 608.  
 Mononatriumphosphat, Überführung 609.  
 Morphinchlorhydrid, Überführung 614.
- N.**
- Naphtol, th. D. 460.  
 Natrium, th. D. 231.  
 Natriumacetat, Überführung 609.  
 Natriumborat, th. D. 245.  
 Natriumchlorat, th. D. 235.  
 Natriumchlorid, Überführung 608.  
 Natriumdithionat, th. D. 239.  
 Natriumhypochlorit, th. D. 235.  
 Natriumhypophosphat, th. D. 244.  
 Natriumjodid, Überführung 608.  
 Natriumkarbonat, th. D. 245 — saures, th. D. 248 — Überführung 609.  
 Natriummethaphosphat, Überführung 609.  
 Natriumnitrat, th. D. 242 — Überführung 609.  
 Natriumperchlorat, th. D. 236.  
 Natriumphosphat, th. D. 243.  
 Natriumplatinchlorid, Überführung 609.  
 Natriumplatinchlorür, th. D. 358.  
 Natriumpyrophosphat, Überführung 609.  
 Natriumsalze, molekulare Leitfähigkeit 741.  
 Natriumsulfantimonit, th. D. 245.  
 Natriumsulfat, th. D. 239 — saures, th. D. 241 — Überführung 608.  
 Natriumsulfhydrid, th. D. 237.  
 Natriumsulfid, th. D. 238.  
 Natriumthiosulfat, th. D. 238.  
 Natron, th. D. 231.  
 Natron, Überführung 608.  
 Natürlicher Potentialunterschied 976.  
 Negative Elemente 806 — Temperaturkoeffizienten d. Leitfähigkeit 698.  
 Negativierende Elemente 807.  
 Neutralisationswärme 183.  
 Neutralsalz, th. D. 204.

Neutralsalze 696.  
 Nichtmetalle, Thermochemie ders. 92.  
 Nichtumkehrbare Vorgänge 1019.  
 Nickel, th. D. 307.  
 Nickelchlorür, th. D. 308.  
 Nickelfluorür, th. D. 308.  
 Nickeloxyd, th. D. 307.  
 Nickelsalze, molekulare Leitfähigkeit 766.  
 Nickelsesquioxid, th. D. 809.  
 Nickelsulfat, th. D. 308.  
 Nickelsulfid, th. D. 308.  
 Nitrile, th. D. 440 — aromatische, th. D. 454.  
 Nitroverbindungen, th. D. 420 — aromatische, th. D. 451.  
 Nomenklatur, elektrochemische 529.  
 Normalelemente 813.  
 Normalfärbung 1039.  
 Nullpunkt, absoluter 70.

## O.

Oberflächenenergie 27, 29, 37.  
 Oberflächenphänomene 921.  
 Oberflächenspannung 28 — d. Quecksilbers 922 — Maximum 938.  
 Oberflächenspannungen, Gesetz ders. 930.  
 Ohm 575, 621.  
 Ohmsches Gesetz 570.  
 Organische Anionen 1004 — Verbindungen, Thermochemie 361.  
 Organometalle, th. D. 446.  
 Orthoameisensäureäther, th. D. 418.  
 Osmotischer Druck u. elektromotorische Kräfte 825.  
 Oxalsäure, th. D. 190 408.  
 Oxalsäurereihe, Säuren ders., th. D. 410.  
 Oxydationserscheinungen 788.  
 Oxydations- und Reduktionsketten 883 — Gesetze 885.  
 Oxydationsmittel, Arten ders. 891.  
 Oxydierende Strahlen 1085.  
 Ozon, th. D. 93.

## P.

Palladium, th. D. 359 — Verhalten 987.  
 Palladiverbindungen, th. D. 360.  
 Palladoverbindungen, th. D. 359.  
 Passive Widerstände 1012.  
 Pentan, th. D. 374.  
 Pentathionsäure, th. D. 131.  
 Perchloräthan, th. D. 387.  
 Perchloräthylen, th. D. 387.  
 Periodizität d. strahlenden Energie 1012.  
 Perpetuum mobile erster Art 473 — zweiter Art 474.  
 Phenol, Homologen dess., th. D. 457.  
 Phenole, th. D. 454 — mehrwertige, th. D. 457.  
 Phenoläther, th. D. 460.  
 Phosphoniumbromür, th. D. 159.  
 Phosphoniumjodür, th. D. 159.

Phosphor, th. D. 154.  
 Phosphorbromid, th. D. 161.  
 Phosphorbromür, th. D. 160.  
 Phosphorchlorid, th. D. 160.  
 Phosphorchlorür, th. D. 159.  
 Phosphoreszenz 1011.  
 Phosphorfluorür, th. D. 161.  
 Phosphorige Säure, th. D. 156, 192.  
 Phosphorjodid, th. D. 161.  
 Phosphorjodür, th. D. 161.  
 Phosphoroxybromid, th. D. 161.  
 Phosphoroxychlorid, th. D. 160.  
 Phosphorsäure, th. D. 154, 195.  
 Phosphorwasserstoff, th. D. 158.  
 Photochemie 12, 1006, 1025 — spezielle 1065.  
 Photochemische Wirkung, Gesetze 1045.  
 Photoelektrische Wirkungen 1043.  
 Photochemischer Effekt 1046.  
 Photographie 1076.  
 Photometer, elektrisches 1041.  
 Platin, th. D. 355.  
 Platinchlorwasserstoffsäure, th. D. 188.  
 Platinoxydul, th. D. 858.  
 Platintetrabromid, th. D. 357.  
 Platintetrachlorid, th. D. 856.  
 Polarisation 967, 970 — d. Anoden 977 — Gesetz 974 — Messung 971 — Minimum und Maximum 973 — Theorie 975.  
 Polarisationsmaximum 624.  
 Positive Elemente 806.  
 Positive u. negative Elektrizität 555.  
 Positivierende Elemente 807.  
 Potential 562.  
 Potentiale, Bezugswert ders. 945.  
 Potentialdifferenz in Doppelschichten 931.  
 Potentialdifferenzen 563.  
 Potentialunterschiede, 909 — absolute, zwischen d. Metallen und Elektrolyten 944 — durch kapillaren Druck 866 — einzelne 909 — einzelne zwischen Flüssigkeiten 840 — zwischen Metallen 916 — zwischen Metallen und Elektrolyten 920, 946.  
 Primäre u. sekundäre Produkte d. Elektrolyse 968.  
 Prinzip d. grössten Arbeit 65.  
 Prinzipien Berthelots 64.  
 Propan, th. D. 374.  
 Propargylalkohol, th. D. 395.  
 Propionaldehyde, th. D. 428.  
 Propionsäure, th. D. 403.  
 Propylalkohol, th. D. 393.  
 Propylamin, th. D. 443.  
 Propylen, th. D. 376.  
 Pyrophosphorsäure, th. D. 196.  
 Pyrosulfurylchlorid, th. D. 132.

## Q.

Quantitätsfaktor d. Energie 44.  
 Quecksilber, th. D. 326 — Oberflächen-

- spannung 922 — u. Amalgame, Elektrolyse 988.
- Quecksilberbromid, th. D. 327.
- Quecksilberbromür, th. D. 332.
- Quecksilberchlorid, th. D. 328.
- Quecksilberchlorür, th. D. 331.
- Quecksilbercyanid, th. D. 435.
- Quecksilberjodid, th. D. 329.
- Quecksilberjodür, th. D. 332.
- Quecksilberkalorimeter 86.
- Quecksilbernitrat, th. D. 330.
- Quecksilberoxyd, th. D. 328.
- Quecksilberoxydul, th. D. 332.
- Quecksilberverbindungen, Bildungswärme 326.
- R.**
- Raum 1.
- Raumenergie 12 — Faktoren 17.
- Reaktionen, chemische, Ionentheorie ders. 788.
- Reduktion durch Wasserstoff u. Platin 899.
- Reduktionserscheinungen 788.
- Reduktionsketten 883, 885.
- Reduktionsmittel, Arten ders. 893.
- Reduzierende Strahlen 1085.
- Reflexionsgesetz 1049.
- Rhodate, th. D. 446.
- Rhodianverbindungen, th. D. 439.
- S.**
- Salpetersäure, th. D. 143 — Überführung 606.
- Salpetrige Säure, th. D. 142.
- Salzbildung 179, 182.
- Salze, Konstitution 614.
- Sauerstoff, th. D. 93 — Verbrennung mit gebundenem, th. D. 368.
- Säure-Alkali-Kette 837.
- Säureanhydride, th. D. 426.
- Säurebromide, th. D. 415.
- Säurechloride, th. D. 415.
- Säurejodide, th. D. 415.
- Säuren, th. D. 183, 185, 413 — Dissoziation ders., th. D. 201 — mehrbasische 1003 — molekulare Leitfähigkeit 722 — schwache, th. D. 186, 192 — Wirkung ders. auf ihre Neutralsalze, th. D. 197 — zweibasische, th. D. 187, 188, 206, 207.
- Schmelzwärme, Einfluss auf die elektromotorische Kraft 869.
- Schwarze Fläche, absolut 1010.
- Schwefel, th. D. 119.
- Schwefelaluminium, th. D. 282.
- Schwefelammonium, th. D. 250.
- Schwefelantimon, th. D. 168.
- Schwefelbaryum, th. D. 260.
- Schwefelblei, th. D. 344.
- Schwefelbromür, th. D. 132.
- Schwefelcalcium, th. D. 270.
- Schwefelchlorür, th. D. 131.
- Schwefeleisen, th. D. 301.
- Schwefeljodür, th. D. 132.
- Schwefelkadmium, th. D. 318.
- Schwefelkalium, th. D. 224.
- Schwefelkohlenstoff, th. D. 176.
- Schwefelkupfer, th. D. 322.
- Schwefelmagnesium, th. D. 275.
- Schwefelnatrium, th. D. 237.
- Schwefelquecksilber, th. D. 330.
- Schwefelsäure, th. D. 123, 189.
- Schwefelsäure, Überführung 606.
- Schwefelsäureverbindungen d. Alkohole, th. D. 420.
- Schwefelsilber, th. D. 336.
- Schwefelsilicium, th. D. 179.
- Schwefelstickstoff, th. D. 153.
- Schwefelstrontium, th. D. 266.
- Schwefelthallium, th. D. 339.
- Schwefelverbindungen, th. D. 445.
- Schwefelwasserstoff, th. D. 120, 193.
- Schwefelzink, th. D. 313.
- Schweiflige Säure, th. D. 121, 192.
- Schwere 20.
- Schwerkraft, konstante 22.
- Sekundäre u. primäre Produkte d. Elektrolyse 968.
- Selen, th. D. 133.
- Selenammonium, th. D. 251.
- Selenbaryum, th. D. 261.
- Selenblei, th. D. 345.
- Selencalcium, th. D. 271.
- Selen, Chloride dess., th. D. 137.
- Selenige Säure, th. D. 135, 192.
- Selenkalium, th. D. 227.
- Selenkobalt, th. D. 306.
- Selenlithium, th. D. 255.
- Selennatrium, th. D. 242.
- Selennickel, th. D. 309.
- Selenquecksilber, th. D. 330.
- Selensäure, th. D. 136, 190.
- Selensilber, th. D. 337.
- Selenstickstoff, th. D. 153.
- Selenstrontium, th. D. 267.
- Selenthallium, th. D. 340.
- Selenwasserstoff, th. D. 134.
- Selenzink, th. D. 315.
- Senföle, th. D. 446.
- Sensibilatoren 1080.
- Sesquioxyde, th. D. 213.
- Silber, th. D. 334.
- Silberacetat, Überführung 613.
- Silberäthylsulfat, Überführung 613.
- Silberbenzolsulfonat, Überführung 613.
- Silberchlorat, Überführung 613.
- Silberchromoxalat, Überführung 613.
- Silbercyanid, th. D. 437.
- Silberdithionat, Überführung 613.



Silberfluosilikat, Überführung 613.  
 Silberkarbonat, th. D. 337.  
 Silber- $\psi$ -kumolsulfonat, Überführung 618.  
 Silbernaphtalinsulfonat, Überführung 618.  
 Silbernitrat, th. D. 337—Überführung 612.  
 Silbernitril, th. D. 337.  
 Silberoxyd, th. D. 334.  
 Silberperchlorat, Überführung 613.  
 Silbersalze, molekulare Leitfähigkeit 771  
 — photochemische Wirkung 1076.  
 Silbersulfat, th. D. 336—Überführung 618.  
 Silberthiosulfat, th. D. 336.  
 Silberverbindungen, lichtempfindliche 1079.  
 Silbervoltameter 590.  
 Silicium, th. D. 177.  
 Siliciumfluorwasserstoffsäure, th. D. 178.  
 Siliciumwasserstoff, th. D. 177.  
 Sonnenspektrum 1075.  
 Spannung 17, 27, 562.  
 Spannungsreihe 551, 790 — Gesetz 912 —  
 bei Lösungen 845 — d. Metalle 873, 947.  
 Spezifischer Widerstand 621.  
 Stabilität mehrwertiger Verbindungen 798.  
 Stickoxyd, th. D. 149.  
 Stickstoff, th. D. 138.  
 Stickstoffhyperoxyd, th. D. 146.  
 Stickstoffoxydul, th. D. 140.  
 Stickstoffverbindungen, th. D. 431, 444.  
 Stickstoffwasserstoffsäure, th. D. 153.  
 Stimmgabel, Anwendung als Stromunterbrecher 973.  
 Störungen d. Polarisation 981.  
 Strahlen 1085.  
 Strahlende Energie 1006 — geometrische  
 Gesetze ders. 1045 — Umwandlung in  
 chemische 1012 — Umwandlungen 1007.  
 Strahlung, Abhängigkeit ders. von d.  
 Natur d. strahlenden Körpers 1024 —  
 Gebiet ders. 1021.  
 Strahlungsgrösse 1010.  
 Strahlungskoeffizient 1010.  
 Stromdichte, Einfluss ders. auf d. Elektrolyse 995.  
 Ströme, elektrische 569.  
 Stromstärke 574.  
 Strontium, th. D. 262.  
 Strontiumchlorid, Überführung 610.  
 Strontiumkarbonat, th. D. 267.  
 Strontiumnitrat, th. D. 267.  
 Strontiumphosphat, th. D. 267.  
 Strontiumsalze, molek. Leitfähigkeit 758.  
 Strontiumsulfat, th. D. 266.  
 Strychninchlorhydrid, Überführung 614.  
 Substanz 5.  
 Sulfide, th. D. 445.  
 Sulfocyanwasserstoffsäure, th. D. 439.  
 Sulfonsäuren, aromatische, th. D. 451.  
 Sulfurylchlorid, th. D. 132.  
 Superpositionsprinzip 846.

## T.

Telephon 632.  
 Tellur, th. D. 137.  
 Tellurblei, th. D. 345.  
 Tellurdioxyd, th. D. 138.  
 Tellureisen, th. D. 303.  
 Tellurkadmium, th. D. 319.  
 Tellurkobalt, th. D. 306.  
 Tellurkupfer, th. D. 323.  
 Tellurnickel, th. D. 309.  
 Tellursäure, th. D. 138.  
 Tellurthallium, th. D. 340.  
 Tellurwasserstoff, th. D. 137.  
 Tellurzink, th. D. 316.  
 Temperatur, Einfluss auf d. Reaktionswärme 79.  
 Temperaturkoeffizient 698 — d. elektromotorischen Kraft 964 — d. Ketten 858, 957 — d. Leitfähigkeit 646, 698.  
 Temperaturkoeffizienten, negative 698.  
 Temperaturmessung 88.  
 Tendenz z. Ionenbildung 789.  
 Tetrathionsäure, th. D. 130.  
 Thallium, th. D. 338.  
 Thalliumbromid, th. D. 341.  
 Thalliumbromür, th. D. 339.  
 Thalliumchlorid, th. D. 341.  
 Thalliumchlorür, th. D. 338.  
 Thalliumfluorür, th. D. 339.  
 Thalliumjodür, th. D. 339.  
 Thalliumoxydul, th. D. 338.  
 Thalliumsalze, molek. Leitfähigkeit 771.  
 Thalliumsesquioxyd, th. D. 340.  
 Thallionitrat, th. D. 340.  
 Thalliosulfat, th. D. 340.  
 Thermochemie 12, 51 — Begründung 54  
 — ältere Geschichte 53 — d. Nichtmetalle 92 — neuere Forschungen 66.  
 Thermochemische Berechnungen 90 —  
 Bezeichnungsweisen 83 — Formeln 74  
 — d. Metalle, th. D. 215 — d. organischen Verbindungen, th. D. 361.  
 Thermochemisches Prinzip 63 — System, Grundzüge 62.  
 Thermodynames Äquivalent 62.  
 Thermodynamik, Anwendung 556 — vom  
 Standpunkte d. Energetik 484.  
 Thermoelktromotorische Kräfte 919.  
 Thermoneutralität 58, 179, 180, 203.  
 Thermostat 633.  
 Thionylchlorid, th. D. 132.  
 Thioschwefelsäure, th. D. 126.  
 Thonerde, th. D. 281.  
 Titan, th. D. 351.  
 Tithonometer 1029.  
 Trägheitsgesetz 15.  
 Triäthylamin, th. D. 442.  
 Trimethylamin, th. D. 442.  
 Trithionsäure, th. D. 129.  
 Tropfelektroden 932, 936, 938.

## U.

Überchlorsäure, th. D. 109.  
 Überführung, Einfluss d. Stromstärke auf dies. 602.  
 Überjodsäure, th. D. 117, 197.  
 Übersättigte Lösungen, Leitfähigkeit 710.  
 Überschwefelsäure 1008 — th. D. 126.  
 Umkehrbare Elektroden 817 — Ketten 815, 816, 952 — konstante Ketten, Theorie 817.  
 Umwandlung chemischer Energie in strahlende 1023 — strahlender Energie in chemische 1024.  
 Umwandlungen der elektrischen Energie 577.  
 Unabhängige Wanderung d. Ionen 546 — Gesetz 639.  
 Ungesättigte Säuren, th. D. 414.  
 Unipolare Leitung 981.  
 Universalbrenner 364.  
 Unpolarisierbare Elektroden 628, 970.  
 Unterbromige Säure, th. D. 111.  
 Unterchlorige Säure, th. D. 105, 186.  
 Unterphosphorige Säure, th. D. 157, 185.  
 Unterpentapetrische Säure, th. D. 142.  
 Unterschweifelsäure, th. D. 128, 188.  
 Uranverbindungen, Lichtempfindlichkeit 1082.  
 Uranylchlorid, Überführung 613.

## V.

Vanadium, th. D. 347.  
 Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff 368.  
 Verbrennungskalorimeter 87.  
 Verbrennungsmethode, th. D. 363.  
 Verbrennungswärme 362 — d. gesättigten Kohlenwasserstoffe 375 — des Wasserstoffs 97.  
 Verdünnte Lösungen, Leitfähigkeit 645.  
 Verdünnung, Einfluss auf d. elektrische Leitfähigkeit 651.  
 Verdünnungsexponent 653.  
 Verdünnungsgesetz 653.  
 Vergleichswiderstand 630.  
 Verpuffungsmethode, th. D. 365.  
 Verwandtschaft 504 — chemische, elektrische Theorie ders. 801 — für Elektrizität 873, 998.  
 Vinylchlorid, th. D. 385.  
 Virtuelle Energieänderungen, Prinzip 25.  
 Volt 575.  
 Voltasche Ketten 815 — Theorie 554.  
 Voltasche Säule 521.  
 Voltasches Gesetz 553 — Theorie 914.  
 Volumenergie 12, 30, 33, 34, 37.  
 Volumengeschwindigkeit 3.  
 Volumverminderung bei d. Auflösung 799.  
 Vorgänge chemische 52.

## W.

Wanderung d. Ionen 542, 598.  
 Wanderungsgeschwindigkeit d. Ionen, Gesetzmässigkeiten bezl. ders. 675 — Zahlenwerte 675.  
 Wärme, Energetik ders. 471.  
 Wärmeeinheit 71 — absolute 73.  
 Wärmekapazität 490.  
 Wärmeleitung 1020.  
 Wärmesummen, Konstanz 55.  
 Wärmetönungen 77.  
 Wasser, th. D. 96 — chemische Wirkungen dess. 793 — Dissociation 901 — Bildungswärme dess. aus d. Ionen 202 — Leitfähigkeit 642 — d. Rolle dess. bei d. Bildung d. Ionen 798.  
 Wasserstoff, th. D. 95 — Ionisierungswärme 954 — u. Metalle, Gleichgewicht zwischen dens. 903.  
 Wasserstoffentwicklung durch Metalle 989.  
 Wasserstoffionen 793 — Geschwindigkeit d. Neubildung ders. 997.  
 Wasserstoffsuperoxyd, th. D. 101.  
 Wechselströme, Anwendung von 625.  
 Weinsäure, th. D. 191, 412.  
 Widerstand 571, 574, 620.  
 Widerstände, passive 512.  
 Widerstandsgefäss 631.  
 Wismut, th. D. 346.  
 Wismutchlorür, th. D. 347.  
 Wismutoxychlorid, th. D. 347.  
 Wismutoxyd, th. D. 347.

## Z.

Zahlenwerte 575, 937 — der osmotischen Drucke 948 — für die Überführung 605.  
 Zeit 1.  
 Zink, th. D. 310.  
 Zinkbromid, th. D. 312.  
 Zinkchlorid, th. D. 311 — Überführung 611.  
 Zinkcyanid, th. D. 437.  
 Zinkfluorid, th. D. 313.  
 Zinkjodid, th. D. 313.  
 Zinkjodid, Überführung 611.  
 Zinknitrat, th. D. 316.  
 Zinkoxyd, th. D. 310.  
 Zinksalze, molekulare Leitfähigkeit 767.  
 Zinksulfat, th. D. 315 — Überführung 611.  
 Zinn, th. D. 347.  
 Zinnchlorid, th. D. 349.  
 Zinnchlorür, th. D. 348.  
 Zinnoxidul, th. D. 348.  
 Zinnsäure, th. D. 351.  
 Zusammengesetzte Gebilde 505.  
 Zweiter Hauptsatz 473, 483 — Anwendung dess. auf chemische Erscheinungen 507.



. Ionen,  
a. 675 -

73.

che Wir-  
tion 901  
d. Ionen  
d. Rolle  
793.  
sierung-  
Gleich-

Metalle

indigkeit

01.  
a 625.

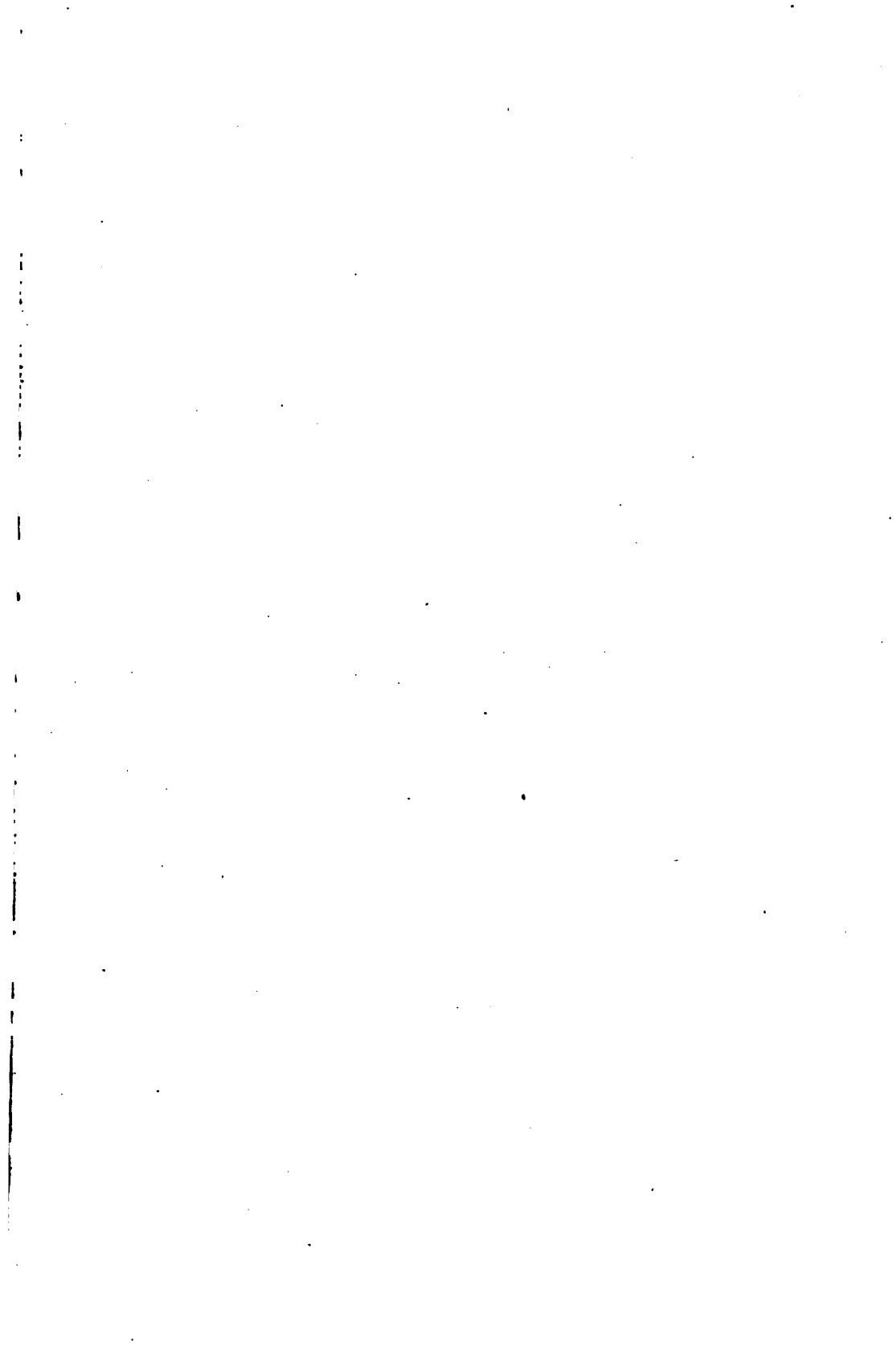
otischen  
rung 605.

ung 611.

keit 767.  
ung 611.

Anwen-  
Erchei-









14 DAY USE  
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED  
**BIOLOGY LIBRARY**

TEL. NO. 642-2532

This book is due on the last date stamped below, or  
on the date to which renewed.

Renewed books are subject to immediate recall.

OCT 31 1972

SAN DIEGO

INTERLIBRARY LOAN

OCT 12 1972

NOV 27 1972 #2

LD 21A-12m-5,'68  
(J401s10)476

General Library  
University of California  
Berkeley



Ostwald  
Lehrbuch der Allgem-  
einen Chemie.

07  
1891  
v.2:1  
Biochem.  
dept.

121047

GD30

07

1891

v.2:1

Biochem.

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY